THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

André DESCHAMPS

INGÉNIEUR E. N. S. C. B. ET E. N. S. P. M.
LICENCIÉ ÈS SCIENCES

Première thèse

Étude de la nitrosation photochimique des hydrocarbures saturés et de leurs dérivés par le chlorure de nitrosyle

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 15 décembre 1966 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE . . . . *Président*
M. MAGAT . . . . *Examinateurs*
P. BAUMGARTNER

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544324_0028

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

André DESCHAMPS

INGÉNIEUR E. N. S. C. B. ET E. N. S. P. M.
LICENCIÉ ÈS SCIENCES

Première thèse

Étude de la nitrosation photochimique des hydrocarbures saturés et de leurs dérivés par le chlorure de nitrosyle

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 15 décembre 1966 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE . . . . *Président*
M. MAGAT . . . . *Examinateurs*
P. BAUMGARTNER

UNIVERSITE DE PARIS

FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

PROFESSEURS

DOYEN M. ZAMANSKY

PRENANT	T	Anatomie et histologie comparée	PISOT	T	Technique mathématique de la physique
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés			
PREVOST	T	Chimie organique	ROCH	T	Géologie
WYART	T	Minéralogie et cristallographie	SCHATZMANN	T	Astrophysique
TEISSIER	T	Zoologie	TERMIER	T	Géologie générale
AUGER	T	Physique quantique et relativité	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
MONNIER	T	Physiologie générale	LENNUIER	T	Physique M.G.P.
PIVETEAU	T	Paléontologie	ROUTHIER	T	Géologie appliquée
ROCARD	T	Physique E.N.S.	Mme TONNELAT	T	Physique théorique
CARTAN	T	Mathématiques E.N.S.	DIXMIER	T	Mathématiques M.P.C.
LAFFITTE	T	Chimie générale	SOUCHAY	T	Chimie générale
N ...	T	Géométrie supérieure	AIGRAIN	T	Electrotechnique
COULOMB	T	Physique du globe	BRUSSET	T	Chimie systématique
Mlle COUSIN	T	Biologie animale SPCN	LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies
CHRETIEN	T	Chimie minérale			
BOCQUET	T	Zoologie	Mme CHAIX	T	Chimie biologique
KASTLER	T	Physique E.N.S.	Mme HUREL PY	T	Biologie végétale CPEM
EPHRUSSI	T	Génétique	PANNETIER	T	Chimie générale I
GAUTHERET	T	Biologie végétale CPEM	BRUN	T	Mécanique des fluides I
LUCAS R.		Recherches physiques	Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrégation)
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire	Mme LELONG	T	Mathématiques II E.N.S.
MORAND	T	Physique enseignement	BELLAIR	T	Géologie S.P.C.N.
SOLEILLET	T	Physique CPEM	COTTE	T	Physique électricité
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides	DUBOIS J.E.	T	Chimie organique physique
			LAMOTTE	T	Zoologie E.N.S.
DRACH	T	Zoologie	OLMER	T	Energétique générale
QUENEY	T	Météorologie et dynamique de l'atmosphère	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
			BARCHEWITZ	T	Chimie physique
GALLIEN	T	Embryologie	BROSSEL	T	Physique atomique
EICHHORN	T	Botanique	BUSER	T	Physiologie comparée
DE CUGNAC	T	Biologie végétale SPCN	CAMUS	T	Physiologie végétale
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique	CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie
THELLIER	T	Physique du globe	POSSOMPES	T	Zoologie
PONCIN	T	Mécanique générale	PULLMANN	T	Chimie quantique
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres	TEILLAC	T	Physique nucléaire et radio-activité
QUELET	T	Chimie organique	VILLE	T	Econométrie
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée	WILLEMART	T	Chimie CPEM
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire	FREYMANN	T	Recherches physiques
CUVILLIER	T	Micropaléontologie	ROLLET	T	Chimie minérale
JUNG	T	Géologie	Mlle JOSIEN	T	Chimie SPCN
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale	GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
VASSY	T	Physique de l'atmosphère	LUCAS G.	T	Géologie
DESTOUCHES	T	Théorie physique	ALLARD	T	Chimie physique
AMIEL	T	Chimie générale	BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales
HOCART	T	Minéralogie et cristallographie			
J.P. MATHIEU	T	Physique optique	BRICARD	T	Météorologie
COUTEAUX	T	Cytologie	Mme ALBE-FESSARD	T	Psycho-physiologie
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie	M. JULIA	T	Etude des molécules naturelles complexes
FELDMANN	T	Biologie végétale marine			
JOST	T	Physiologie comparée	MAGAT	T	Physico-chimie des rayonnements
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématiques	Mlle QUINTIN	T	Electrochimie
			MONOD	T	Chimie du métabolisme
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral	DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHOUARD	T	Physiologie végétale	CHARLOT	T	Chimie analytique
MALAVARD	T	Aviation (technique aéronautique)	CHATELET	T	Chimie CPEM
BRELOT	T	Analyse supérieure	MATTLER	T	Physique SPCN
NORMANT	T	Synthèse organique	BOUISSIERES	T	Radiochimie
BENARD	T	Chimie appliquée	Mme COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique
DUGUE	T	Statistique mathématique			
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie	FRANC	T	Biologie animale CPEM
ULRICH	T	Physiologie végétale appliquée	SCHNELL	T	Botanique tropicale
KIRRMANN	T	Théories chimiques	STOLKOWSKI	T	Physiologie générale
CHADEFAUD	T	Botanique	ACHER	T	Chimie biologique
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition	BAUDOIN	T	Biologie animale CPEM
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie	BEAUMONT		Biologie animale SPCN
			BLAMONT		Géophysique ionosphère
DEVILLERS	T	Anatomie et histologie comparées	BOUREAU	T	Botanique
EHRESMANN	T	Topologie algébrique	CURIE D.		Physique MGP
FRANCON	T	Physique SPCN	DURAND DELGA	T	Géologie
GLANGEAUD	T	Géographie physique, géologie dynamique	HELLER	T	Physiologie végétale
			TORTRAT	T	Calcul des probabilités
DODEMENT	T	Mathématiques MGP	CAILLEUX	T	Géologie SPCN
MAGNAN		Physique électricité	DELLOUE	T	Physique de l'exosphère
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire	HOUILLON		Biologie animale CPEM
Mlle FOURCROY		Biologie végétale SPCN	OLIVIER		Anthropologie
Mme CHOQUET BRUHAT		Mécanique analytique et mécanique céleste	SAMUEL	T	Mathématiques (ENS Jeunes filles)
			THIRY	T	Mécanique céleste
Mlle VEIL	T	Physiologie générale	ABELES	T	Physique SPCN
LWOFF	T	Microbiologie	AMAT	T	Thermodynamique
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérim.	AUBOIN	T	Géologie
CABANNES	T	Mécanique générale	Mme BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire et radio-activité
CAIRE	T	Géographie physique et géologie dynamique	BOUGIS		Biologie végétale marine Villefranche s/Mer
COMOLET		Mécanique des fluides			

RIGAUDY	T	Chimie SPCN			
COLLONGUES		Chimie CPEM			
DUBERT		Biochimie			
NOZIERES		Physique générale			
CADIOT		Chimie organique			
IVANOFF		Océanographie physique			
FRANCOIS		Zoologie			
TALBOT		Génie chimique			
Mme NOUGAREDE		Botanique			
BRUHAT	T	Mathématique MPC			
FOURNET		Electricité générale			
DEHEUVELS	T	Mathématiques propédeutique			
FURON	T	Géologie SPCN			
Mme GANS	T	Génétique			
GENEVES		Biologie végétale CPEM			
HUPE	T	Pétrographie			
HOLLANDE	T	Biologie générale			
LIONS	T	Analyse numérique			
MAITTE	T	Chimie organique			
NICOLAS		Géologie appliquée			
PANIGEL		Biologie générale			
RAVIER	T	Pétrographie			
MOREL F.	T	Physiologie comparée			
ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides			
ROUBINE		Electronique E.S.E.			
SILBER	T	Chimie CPEM			
UEBERSFELD	T	Electronique			
YVON	T	Théories physiques			
HERVE	T	Mathématiques			
Mme PECKER-WIMEL	T	Astrophysique			
BALKANSKI		Physique M.P.C.			
LE CORRE	T	Electricité			
NATAF	T	Physique nucléaire et radio-activité			
ECHALIER		Biologie animale CPEM			
BARRAUD	T	Physique CPEM			
DARS		Géologie structurale et appliquée			
CAMEFORT	T	Botanique (agrégation)			
VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle			
SIGWALT	T	Chimie SPCN			
BLAQUIERE		Electronique			
BARUCH		Physique propédeutique			
ARNOUS	T	Physique théorique			
SLONIMSKI		Génétique			
MALLIAVIN	T	Mathématiques propédeutiques			
GAUDEMAR		Chimie propédeutique			
BROUSSE	T	Mécanique théorique			
ROSCH	T	Astronomie			
GUY	T	Physique expérimentale			
LAZARD		Mathématiques MPC			
MOREL P.		Physique MPC			
ARSAC		Programmation			
LEFEBVRE		Chimie MPC			
BOK		Physique propédeutique			
CHAPEVILLE		Biochimie			
BENOIT		Physique CPEM			
RIO		Chimie CPEM			
JAUZEIN		Géologie ENS			
PREVOST G.		Biologie végétale CPEM			
FAVARD P.		Biologie animale CPEM			
Mme CHARNIAUX-COTTON		Evolution des êtres organisés			
Mlle FICINI		Chimie CPEM			
LEQUEUX		Astronomie			
COHEN TANNOUDJI		Physique atomique			
TAVERNIER		Physique CPEM			
DURAND Michel		Biologie animale SPCN			
PASCAUD		Physiologie			
Mme PETIT		Biologie animale CPEM			
CAGNAC		Physique agrégation			
FALK-VAIRANT		Physique nucléaire			
KRASNER	T	Mathématiques			
BENZECRI	T	Statistiques			
VINH MAU		Physique M.G.P.			
DUQUESNES		Physique CPEM			
SCHUTZENBERGER		Programmation			
TREMILLON		Chimie MPC			
FAYARD		Chimie MPC			
BUVET		Chimie CPEM			
AUTHIER		Physique MPC			
PICINBONO	T	Physique CPEM			
BONNEFILLE		Electrotechnique			
Mme PUISEUX DAO		Biologie végétale			

LE SECRETAIRE GENERAL : R. POULLAIN

FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

PROFESSEURS

MANGENOT G.	T	Biologie végétale	BRUNN Jan	T	Géologie historique
JACQUINOT P.	T	Optique	JEAN M.	T	Physique nucléaire
GUINIER A.	T	Electricité et physique des solides	BERGERARD J.	T	Zoologie
			ROGER J.	T	Paléontologie
GRIVET P.	T	Electronique	LEFORT M.	T	Chimie nucléaire
BLANC-LAPIERRE A.	T	Accélérateur linéaire	LAGARRIGUE A.	T	Physique des hautes énergies
			JULIEN J.	T	Chimie structurale organique
L'HERITIER P.	T	Génétique des virus	ARNULF A.	T	Optique
LEMEE G.	T	Ecologie végétale	ROUAULT M.	T	Diffraction électronique
MOYSE A.	T	Physiologie végétale	MARECHAL A.	T	Optique théorique et appliquée
DODE M.	T	Chimie thermodynamique	MAZET R.	T	Mécanique générale
DENY J.	T	Mathématiques	DAVID Serge	T	Chimie agrégation
RIVIERE A.	T	Géologie générale et sédimentologie	GUERIN H.	T	Chimie des gaz et des combustibles
MICHEL A.	T	Chimie minérale	LESIEUR L.	T	Mathématiques MPC et algèbre
MAY R.	T	Anatomie comparée	KOURGANOFF	T	Astronomie
DELANGE H.	T	Mathématiques	ARNOULT P.	T	Physique électronique
CHAPELLE J.	T	Physique expérimentale	KAHANE J.P.	T	Mathématiques
LACOMBE P.	T	Métallurgie	BROCHARD J.	T	Physique propédeutique
BENOIT P.	T	Physiologie générale	Mme ROIZEN	T	Physique C.P.E.M.
GUINOCHET J.	T	Biologie végétale SPCN	BERTEIN F.	T	Electronique
NERON A.	T	Mathématiques	MALGRANGE B.	T	Mathématiques
NOZERAN R.	T	Botanique approfondie	CORABOEUF E.	T	Physiologie animale
CASTAING R.	T	Thermodynamique	FRIEDEL J.	T	Physique des solides
ELLENBERGER F.	T	Géologie structurale	CHEVAUGEON J.	T	Cryptogamie
LEDERER E.	T	Chimie biologique	MEYER P.	T	Physique théorique et atomique
RIZET J.	T	Génétique	LEHMANN P.	T	Accélérateur linéaire
LENDER T.	T	Biologie animale SPCN	CHABBAL R.	T	Physique propédeutique
POITOU G.	T	Mathématiques	DELCROIX J.M.	T	Physique des plasmas
FREON P.	T	Chimie organique	CERF J.	T	Mathématiques
TONNELAT	T	Biologie physico-chimique	D'ESPAGNAT B.	T	Physique théorique
			SCHAEFFER P.	T	Microbiologie
			DE GENNES P.	T	Physique des solides
			Mme MARTY N.		Physique propédeutique
			GOURDIN M.		Physique théorique
			PEREZ-Y-JORBA		Physique propédeutique
			GORENFLOT E.		Biologie végétale SPCN
			RIOU M.		Physique nucléaire
			BROUSSE R.		Géologie SPCN
			LIORET C.		Physiologie végétale
			CLAUSER H.		Chimie biologique
			JANCOVICI B.		Physique atomique
			LURCAT J.		Physique propédeutique
			LE BERRE J.		Entomologie
			LAVOREL J.		Biophysique
			PERIO P.		Physique propédeutique
			FETIZON M.		Stéréochimie
			CHEMLA M.		Chimie des isotopes
			MAZIERES C.		Chimie SPCN
			VILKAS M.		Chimie CPEM
			BLANDIN A.		Physique des solides
			BRUN G.		Génétique
			MERCOUROFF		Physique agrégation
			ANDRE J.		Microscopie électronique
			CHEVALLIER F.		Physiologie animale
			Mlle MARCOU		Biologie cellulaire CPEM
			BOURDU R.		Physiologie végétale
			BERKALOFF A.		Biologie animale CPEM
			Mlle LEFORT M.		Biologie cellulaire CPEM
			Mme LAMBERT		Physique CPEM
			BIZOT J.C.		Physique MPC
			GUIRAUD J.P.		Mécanique
			LABOUESSE B.		Chimie SPCN

UNIV. LEIDEN BIBL.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de chimie organique de l'Institut Français du Pétrole.

Que M. le Professeur P. LAFFITTE qui a accepté la responsabilité de ce travail trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'adresse mes remerciements à M. le Professeur M. MAGAT qui a accepté d'être membre de la Commission d'Examen, ainsi qu'à M. P. BAUMGARTNER qui a inspiré et dirigé cette recherche par ses nombreux conseils.

J'exprime également ma reconnaissance à M. C. ROUX-GUERRAZ pour la part active qu'il a prise à la réalisation de ce travail, ainsi qu'aux ingénieurs, techniciens et camarades de thèse dont les suggestions et la sympathie m'ont été précieuses.

Je remercie enfin l'Institut Français du Pétrole en la personne de son Président Directeur Général M. R. NAVARRE pour la bourse d'études et les moyens matériels qu'il a mis à ma disposition.

S O M M A I R E

Pages

INTRODUCTION 1

1 - ETUDE DE LA CHIMIE DESCRIPTIVE 4

1-1. Description de la réaction 4

1-1.1. Produits formés 4

1-1.2. Conditions opératoires et réacteur de photonitrosation 6

1-2. Schéma réactionnel 9

2 - ETUDE DE LA SELECTIVITE 12

2-1. Méthodes d'identification et de dosage des produits 12

2-1.1. Identification et dosage des dérivés nitrosés tertiaires 12

2-1.2. Dosage du groupe oxime 13

2-1.3. Identification et dosage des isomères dans les mélanges d'oximes 13

2-2. Résultats et discussion 14

2-2.1. Cas des alcanes et des cycloalcanes non substitués 14

2-2.2. Influence des substituants 16

a) Groupes alkyles 17
b) Groupe phényle 21
c) Chlore 25
d) Autres substituants 28

2-2.3. Influence des solvants 30

2-2.4. Influence de la longueur d'onde de la lumière 33

3 - ETUDE DU RENDEMENT QUANTIQUE 36

3-1. Principe et techniques de mesure du rendement quantique 36

3-1.1. Méthodes de mesure de la vitesse de nitrosation 37

a) mesure de la vitesse de disparition du chlorure de nitrosyle 37

.../...

b) mesure de la vitesse d'apparition de l'oxime 39

3-1.2. Méthodes de mesure de l'intensité lumineuse absorbée 39

a) actinomètre au chlorure de nitrosyle 41
b) analyse thermique différentielle 45

3-2. Résultats et discussion 49

3-2.1. Cas des alcanes et des cycloalcanes non substitués 49

3-2.2. Influence des substituants 50

a) Groupes alkyles 50
b) Groupe phényle 51
c) Chlore 52

3-2.3. Influence de l'intensité lumineuse absorbée 52

3-2.4. Influence de la longueur d'onde de la lumière 54

3-2.5. Influence des solvants 55

4 - DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION 56

ANNEXE I - APPLICATIONS DE LA NITROSATION PHOTOCHIMIQUE 60

ANNEXE II- PARTIE EXPERIMENTALE 63

1 - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE 63

1-1. Réacteur de photonitrosation 63

1-2. Appareillage pour la détermination du rendement quantique ..... à l'aide de l'actinomètre au chlorure de nitrosyle 63

1-3. Appareillage pour la détermination du rendement quantique par analyse thermique différentielle 64

2 - REACTIFS 65

3 - SYNTHESE DES PRODUITS DE REFERENCE POUR DOSAGE DES ISOMERES DE NITROSATION ...6

4 - IDENTIFICATION ET DOSAGE DES PRODUITS DE NITROSATION 69

5 - EXEMPLE DE DETERMINATION D'UN RENDEMENT QUANTIQUE 70

5-1. Utilisation de l'actinomètre au chlorure de nitrosyle 72

5-2. Utilisation de la méthode thermique différentielle 75

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 78

o

o o

INTRODUCTION

L'obtention, à partir des hydrocarbures du pétrole, de molécules présentant un ou plusieurs groupements fonctionnels, constitue l'un des objectifs principaux de la pétrochimie. Dans ce domaine, l'introduction d'azote dans les hydrocarbures saturés occupe une place de choix car elle conduit à certains intermédiaires importants de la synthèse organique tels que, les oximes, les lactames, les amines, les nitriles ... A cet effet, la nitrosation photochimique par le chlorure de nitrosyle apparaît comme un moyen particulièrement élégant pour attaquer la molécule hydrocarbonée saturée dont l'inertie est bien connue ; elle permet la fixation en une seule étape d'un groupement NO.

$$RH + NO\,Cl \xrightarrow{h\nu} R-NO + H\,Cl.$$

Le premier exemple de nitrosation photochimique est mentionné par LYNN[1] en 1919 dans la réaction du chlorure de nitrosyle avec l'heptane en présence de lumière solaire, à température ordinaire. Il met en évidence la formation de nitroso-4 heptane qui s'isomérise dans le milieu en heptanone-oxime-4. De même, le toluène conduit à la benzaldoxime alors que le benzène ne réagit pas dans les mêmes conditions[2]. Quelques années plus tard, MITCHELL et CARSON [3] identifient dans le cas de l'hexane, deux isomères de nitrosation, les hexanones-oximes-2 et 3, en quantités sensiblement égales.

Il faut cependant attendre ces dix dernières années pour voir l'intérêt de cette réaction rebondir, dans le cadre de la recherche de nouvelles voies d'accès aux intermédiaires importants de la synthèse des polyamides. En effet, les oximes obtenues à partir des cycles saturés subissent facilement la transposition de BECKMANN et conduisent aux lactames correspondantes, matières premières des nylons.

.../...

Plus particulièrement, la fabrication de cyclohexanone oxime par nitrosation photochimique du cyclohexane , à l'aide de chlorure de nitrosyle, a fait l'objet d'un grand nombre de publications [4], [5], [6], [7] et de brevets, dans lesquels les auteurs définissent les conditions d'optimisation de la réaction. C'est aussi dans cette optique que se situent les recherches conduites à l'I.F.P. et qui ont abouti à la mise au point d'un procédé de fabrication de caprolactame [8]. On peut enfin y rattacher les travaux de MÜLLER et de ses Collaborateurs qui utilisent un mélange de chlore et d'oxyde nitrique soit directement [9], soit après passage sur un catalyseur, qui accélère la formation de chlorure de nitrosyle et en utilisant un léger excès d'oxyde nitrique [10].

Bien qu'à l'heure actuelle plusieurs installations pilotes ou industrielles fonctionnent dans le monde, le mécanisme radicalaire, analogue à celui de la chloration photochimique, invoqué par la plupart des auteurs pour interpréter la formation des divers produits, n'a jamais été mis à l'épreuve d'une étude fondamentale poussée. Quelques travaux récents donnent cependant à penser que la nitrosation photochimique n'est pas une réaction radicalaire ordinaire. C'est ainsi que ARTEMEV [1] dans la nitrosation du bromo-1 heptane isole exclusivement la bromo-1 heptanone-oxime-6. De même, LEVASHOVA et KURKI [11], en analysant le mélange d'oximes obtenu par nitrosation du méthyl cyclohexane mettent en évidence une plus faible réactivité de la position ortho par rapport aux positions méta et para. Enfin, aucun auteur ne signale d'exemples de nitrosation du noyau aromatique, ni de carbones tertiaires ou primaires, à l'exception du groupe méthyle du toluène [2].

Ces quelques faits curieux nous ont conduit à étudier la sélectivité de l'introduction du groupe NO dans des molécules présentant des positions d'attaque bien différenciées, ceci dans le double but de mettre en évidence les facteurs susceptibles de l'influencer et d'accumuler quelques éléments pour la discussion du mécanisme réactionnel, notamment en ce qui concerne la nature des formes actives. Pour connaître le processus d'évolution de ces dernières et également, d'un point de vue pratique, pour pouvoir effectuer le bilan énergétique et calculer le réacteur de nitrosation, il est nécessaire de connaître le rendement quantique de la réaction. Celui-ci n'a fait l'objet, à ce jour, d'aucune détermination précise.

.../...

Nous avons ainsi été amenés à mettre au point, successivement, deux méthodes de mesures, suffisamment pratiques et précises, permettant d'effectuer une étude systématique des facteurs qui influent sur le rendement quantique.

Après une étude de chimie descriptive, nous aborderons donc successivement l'étude de la sélectivité et l'étude du rendement quantique de la nitrosation photochimique.

o
o o

1. ETUDE DE CHIMIE DESCRIPTIVE

L'objet de l'étude de chimie descriptive est d'analyser la réaction de nitrosation photochimique par le chlorure de nitrosyle, à la lumière des résultats de la littérature[10] et des connaissances acquises dans notre Laboratoire, dans le but de dégager les conditions opératoires favorables à la formation d'oxime. Nous avons choisi pour cette description le cas du cyclohexane pour deux raisons principales. La première est qu'il ne peut donner naissance qu'à un seul isomère de nitrosation puisque tous ses carbones sont équivalents. La deuxième provient du fait que c'est lui qui a motivé le plus grand nombre d'expériences puisque sa nitrosation a été développée à l'échelle pilote. Les résultats obtenus ont été appliqués aux autres hydrocarbures notamment en ce qui concerne le réacteur de nitrosation et la conduite d'une expérience.

On trouvera également ici le schéma réactionnel, généralement admis, qui permet d'expliquer la formation des divers produits. Ceci nous permettra de mettre en évidence et de mieux situer dans leur contexte les différents points qui donneront lieu à une étude ultérieure et constitueront la base de notre discussion.

1.1 - Description de la réaction

Lorsque, à la température ordinaire, on expose une solution de chlorure de nitrosyle dans le cyclohexane à la lumière solaire ou aux radiations d'une lampe, il se forme, au sein du liquide, un trouble constitué par des cristaux blancs finement dispersés. Si l'on poursuit l'irradiation, une huile brune et visqueuse décante en se déposant partiellement sur les parois du récipient. Parallèlement, la coloration de la solution évolue de la teinte jaune orangée initiale vers une teinte verdâtre, puis bleue, plus ou moins accentuée suivant la concentration en chlorure de nitrosyl mise en oeuvre. En évaporant la solution mère après épuisement du chlorure de nitrosyle et décantation de l'huile, on recueille un résidu brunâtre.

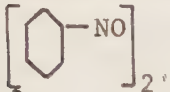
1.1.1 - Produits formés

L'huile est constituée par un chlorhydrate de cyclohexanone oxime de formule générale NOH, n HCl.

Un dosage d'acidité montre que n est compris entre 1 et 2 mais n'a pas une valeur bien déterminée.

.../...

A l'air ou plus rapidement sous vide, cette huile laisse dégager de l'acide chlorhydrique. On peut ainsi faire cristalliser un monochlorhydrate. Celui-ci est le sel qui se forme initialement dans la solution mais il se transforme en présence d'un excès d'acide chlorhydrique en bichlorhydrate instable à l'air.

Si l'on effectue, comme le signale DONARUMA [12], un balayage d'azote dans la solution mère pendant l'irradiaton de manière à entraîner l'acide chlorhydrique formé, il n'y a pas formation d'huile. Par évaporation, on recueille un solide cristallisé blanc qui est un nitrosocyclohexane dimère de formule  . Celui-ci possède une bande d'absorption très forte au voisinage de $\bar{\lambda} = 2\ 940$ Å.

MÜLLER et ses collaborateurs obtiennent le même résultat avec les mélanges Cl_2 + NO et montrent que le nitrosocyclohexane dimère se transforme en cyclohexanone oxime sous l'influence catalytique de l'acide chlorhydrique [9b et c] et de la lumière [13]. On admet donc que le nitrosocyclohexane initialement formé s'isomérise en oxime ; celle-ci s'élimine du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation à l'état de chlorhydrate insoluble.

Cette dernière propriété est très importante car elle rejette toute possibilité de réaction consécutive. On aboutit toujours à une mononitrosation du cycle. Elle devrait également permettre d'éviter la réaction secondaire, non photochimique, du chlorure de nitrosyle sur la fonction oxime (réaction XII - planche N° 2) qui conduit au chloronitrosocyclohexane géminal

En fait, il existe toujours une faible proportion d'oxime libre dans le milieu. La formation de ce chloronitrosocyclohexane est responsable de la coloration bleue, prise par la solution. Le spectre, présenté sur la figure 1, montre qu'il possède en effet une bande d'absorption au voisinage de 6 550 Å. Bien qu'il soit distillable sous pression réduite, il se décompose à la chaleur et à la lumière rouge, en donnant une faible quantité de cyclohexanone oxime et des goudrons non identifiés.

.../...

On peut le réduire en oxime avec un bien meilleur rendement par le borohydrure de sodium, l'aluminohydrure de lithium [14] ou le zinc en milieu acétique.

Le résidu d'évaporation de la solution mère contient une faible proportion d'oxime et de produits chlorés dans lesquels on a pu mettre en évidence du monochlorocyclohexane et du dichlorocyclohexane, mélangés à des goudrons non identifiés. La quantité de produits chlorés formés augmente notablement avec la température. Du reste, PERROT [15] a montré qu'à température élevée et à l'obscurité, le chlorure de nitrosyle se comportait principalement comme un agent de chloration.

1.1.2. Conditions opératoires et réacteur de photonitrosation.

Les observations mentionnées plus haut permettent déjà de préciser les caractéristiques et les conditions de fonctionnement du réacteur de photonitrosation. La formation des sous produits chlorés et chloronitrosés est fonction, d'une part de la température, d'autre part des concentrations en chlorure de nitrosyle et en oxime libre dans la solution irradiée.

L'expérience montre qu'à température ordinaire, la formation des produits chlorés est très limitée. Il suffit donc d'éliminer les calories produites par la réaction en maintenant la température au voisinage de 20° C.

La concentration en chlorure de nitrosyle est un facteur très important puisqu'elle conditionne à la fois la sélectivité de la nitrosation et l'absorption de la lumière, c'est-à-dire le rendement en oxime pour une énergie lumineuse donnée. Le spectre d'absorption du chlorure de nitrosyle en solution dans le cyclohexane (figure 2) montre un très large domaine d'absorption allant de l'ultra violet lointain jusque vers 6 000 Å

Toutefois, le coefficient d'extinction spécifique est très faible pour les radiations de longueur d'onde supérieure à 5 000 Å

L'augmentation de la concentration en chlorure de nitrosyle est limitée par l'importance prise par les réactions secondaires pour des valeurs supérieures à 1 %. En fait, la concentration couramment utilisée est située entre 0,5 et 0,8 % en poids.

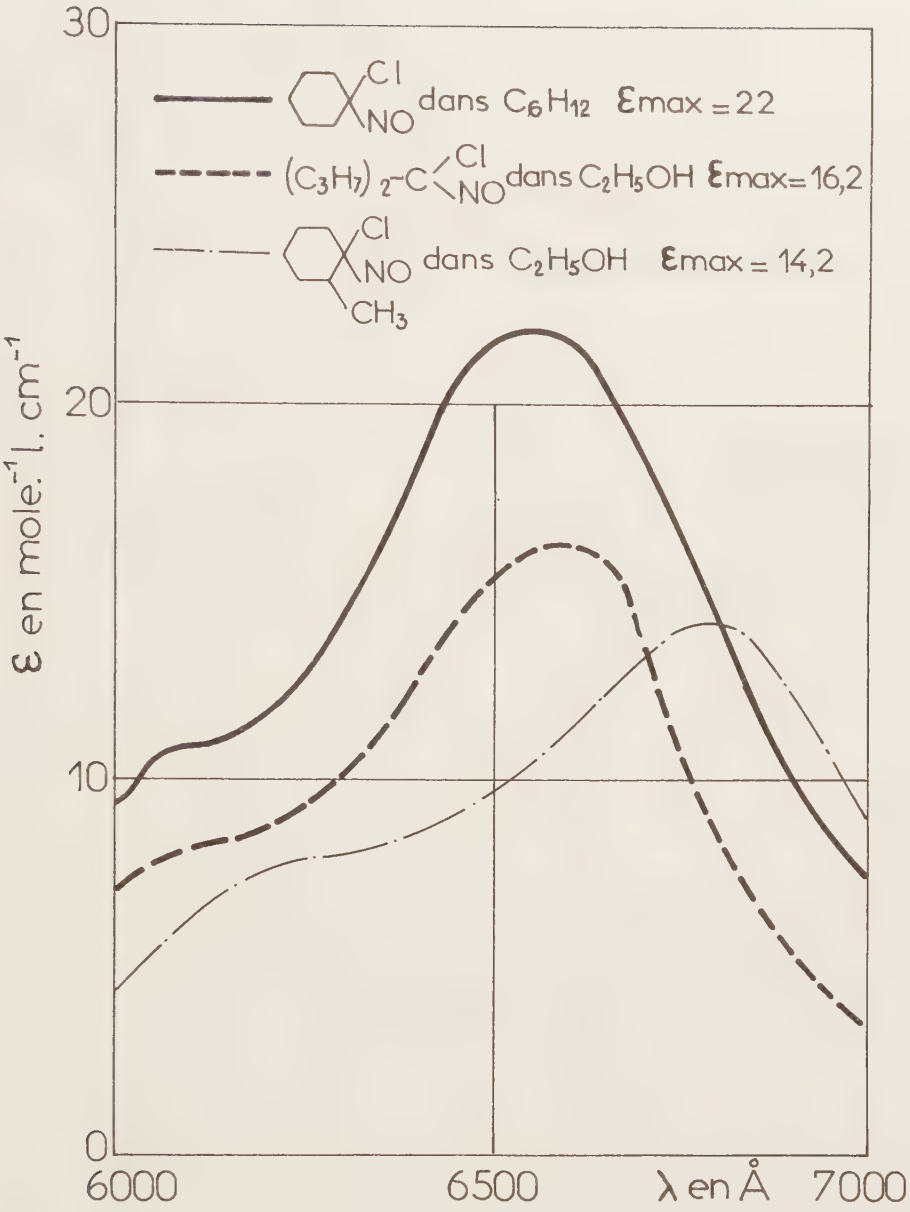


Fig.1.

SPECTRE D'ABSORPTION DE QUELQUES NITROSOCHLORURES GEMINAUX*

* Spectres déterminés par Müller et ses collaborateurs (14)

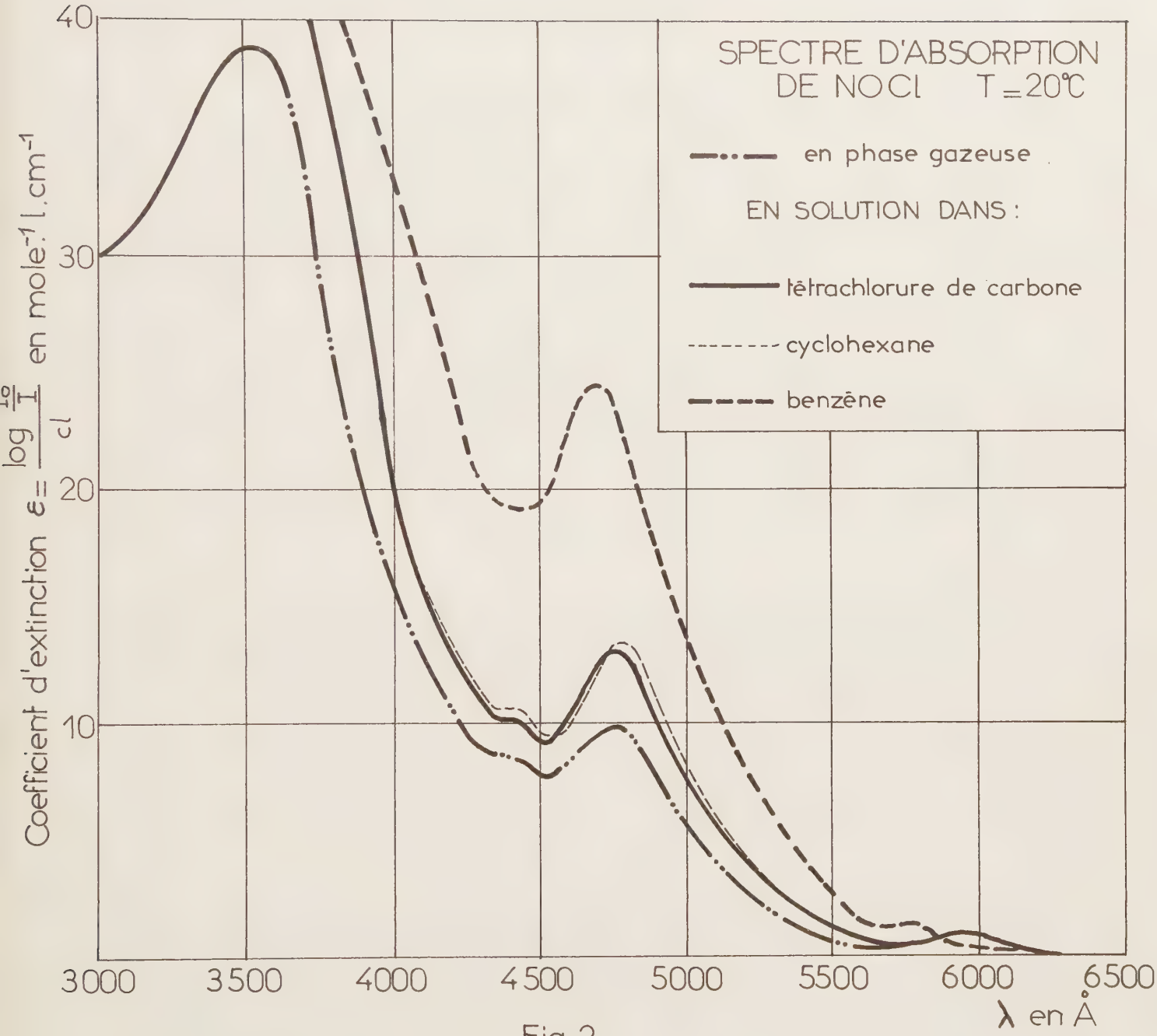

SPECTRE D'ABSORPTION
DE NOCl T = 20°C
en phase gazeuse
EN SOLUTION DANS :
tétrachlorure de carbone
cyclohexane
benzène
Coefficient d'extinction $\varepsilon = \frac{\log \frac{I_0}{I}}{cl}$ en mole^{-1} l. cm^{-1}
40
30
20
10
3000
3500
4000
4500
5000
5500
6000
6500
λ en Å

Fig. 2.

Elle est maintenue constante en injectant le chlorure de nitrosyle en continu, et est contrôlée par une cellule photoélectrique étalonnée recueillant la lumière transmise par la solution. L'absorption de la lumière est rendue plus complète par l'adoption d'un réacteur à lampe plongeuse et par l'emploi de réflecteurs qui augmentent artificiellement le chemin optique.

Le choix de la lampe est également dicté par le spectre du chlorure de nitrosyle. D'après celui-ci, on a intérêt à utiliser une lumière ultra violette. Cependant, selon la loi de l'équivalence photochimique d'Einstein, pour une même énergie lumineuse absorbée, le nombre d'Einsteins, donc le nombre de moles de chlorure de nitrosyle excitées sera d'autant plus élevé que la longueur d'onde de la lumière sera plus grande. Ainsi, 1 kwh de lumière représente $\frac{\lambda}{323}$ Einsteins (λ en Angströms) soit 11,14 E si λ = 3600 Å et 18,5 E si λ = 6000 Å. Pour utiliser au mieux l'énergie lumineuse il faut donc adopter un compromis entre une lumière bien absorbée mais dont les photons sont trop énergétiques, ce qui correspond à un véritable gaspillage d'énergie et une lumière incomplétement absorbée mais pour laquelle l'énergie de chaque photon est utile intégralement à la réaction chimique.

Une lampe dont le maximum d'émission se situe vers 4000-4500 Å. semble la plus intéressante. C'est le cas des lampes à vapeur de mercure haute pression, qui possèdent en outre un excellent rendement lumineux.

Certaines lampes fluorescentes ont également un spectre d'émission favorable et conviennent pour des études de laboratoire. Elles sont toutefois de trop faible puissance pour équiper un réacteur industriel.

La présence d'oxime libre dans le milieu réactionnel est néfaste puisque celle-ci est susceptible de réagir avec le chlorure de nitrosyle entraînant une perte de sélectivité. Il faut donc favoriser la formation du chlorhydrate insoluble. C'est d'ailleurs au début de la réaction, alors que la concentration en acide chlorhydrique dans le milieu est très faible, que l'on enregistre la formation des dérivés chlonitrosés.

.../...

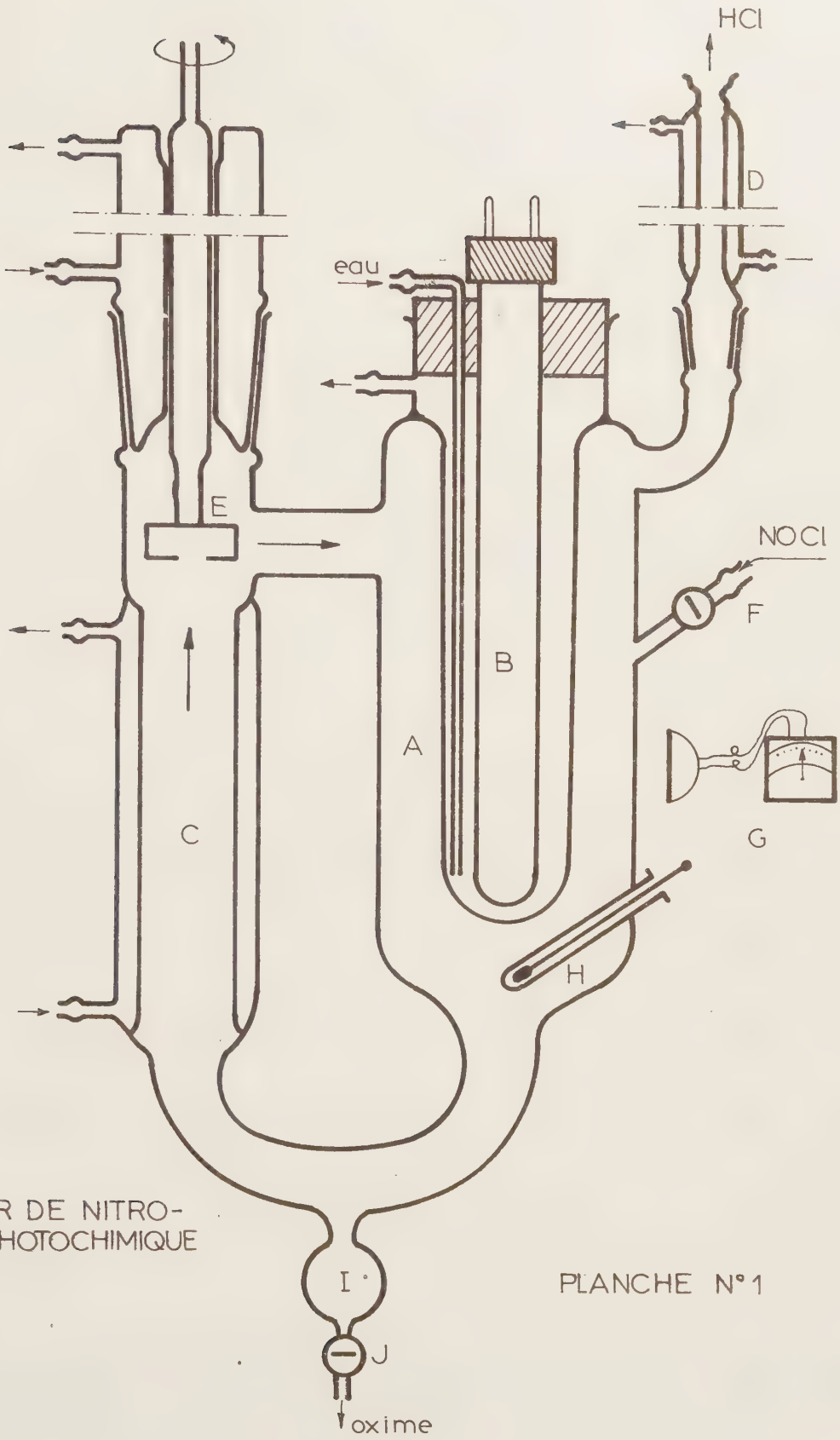
Il est donc avantageux de saturer préalablement l'hydrocarbure d'acide chlorhydrique anhydre. L'addition d'une faible quantité de benzène, qui ne réagit pas avec le chlorure de nitrosyle, augmente la solubilité de l'acide chlorhydrique dans le milieu. La concentration en benzène doit toutefois rester faible (inférieure à 5 %) car nous verrons que ce dernier entraîne une diminution sensible du rendement quantique.

Nous avons vu que les gouttelettes de chlorhydrate d'oxime décantent très lentement en se déposant partiellement sur les parois du réacteur et de la lampe occasionnant ainsi la formation de goudrons qui absorbent la lumière. On évite cet inconvénient en utilisant un agent d'extraction qui permet de rassembler l'oxime dans une phase liquide suffisamment fluide et dense pour bien décanter. Les plus couramment employés sont l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique à 80 %. Une concentration plus élevée entraîne la formation de produits goudronneux. L'acide sulfurique déplace l'acide chlorhydrique en donnant un sulfate d'oxime qui est entraîné dans la phase aqueuse. La phase organique reste ainsi continuellement saturée en acide chlorhydrique. Il faut évidemment une agitation énergique pour disperser l'acide sulfurique dans la phase hydrocarbure et assurer une bonne extraction de l'oxime.

L'ensemble de ces considérations détermine les caractéristiques du réacteur de photonitrosation utilisé couramment au laboratoire et qui a été extrapolé à l'échelle pilote. C'est un réacteur à lampe plongeuse et à circulation des réactifs (Planche N° 1) pouvant fonctionner en continu ou semi continu. On en trouvera la description dans la partie expérimentale.

Le tableau I donne, à titre d'exemple, la composition approximative des différentes phases dans le cas de la nitrosation en continu du cyclohexane. Les sous produits, constitués essentiellement par du chlorocyclohexane, s'accumulent dans la phase organique. Celle-ci est régénérée en continu de manière que la teneur en sous produits ne dépasse pas 5 %.

.../...



REACTEUR DE NITRO-
SATION PHOTOCHIMIQUE

PLANCHE N° 1

PLANCHE N°2

SCHEMA REACTIONNEL ADMIS
POUR LA NITROSATION PHOTOCHIMIQUE DU CYCLOHEXANE

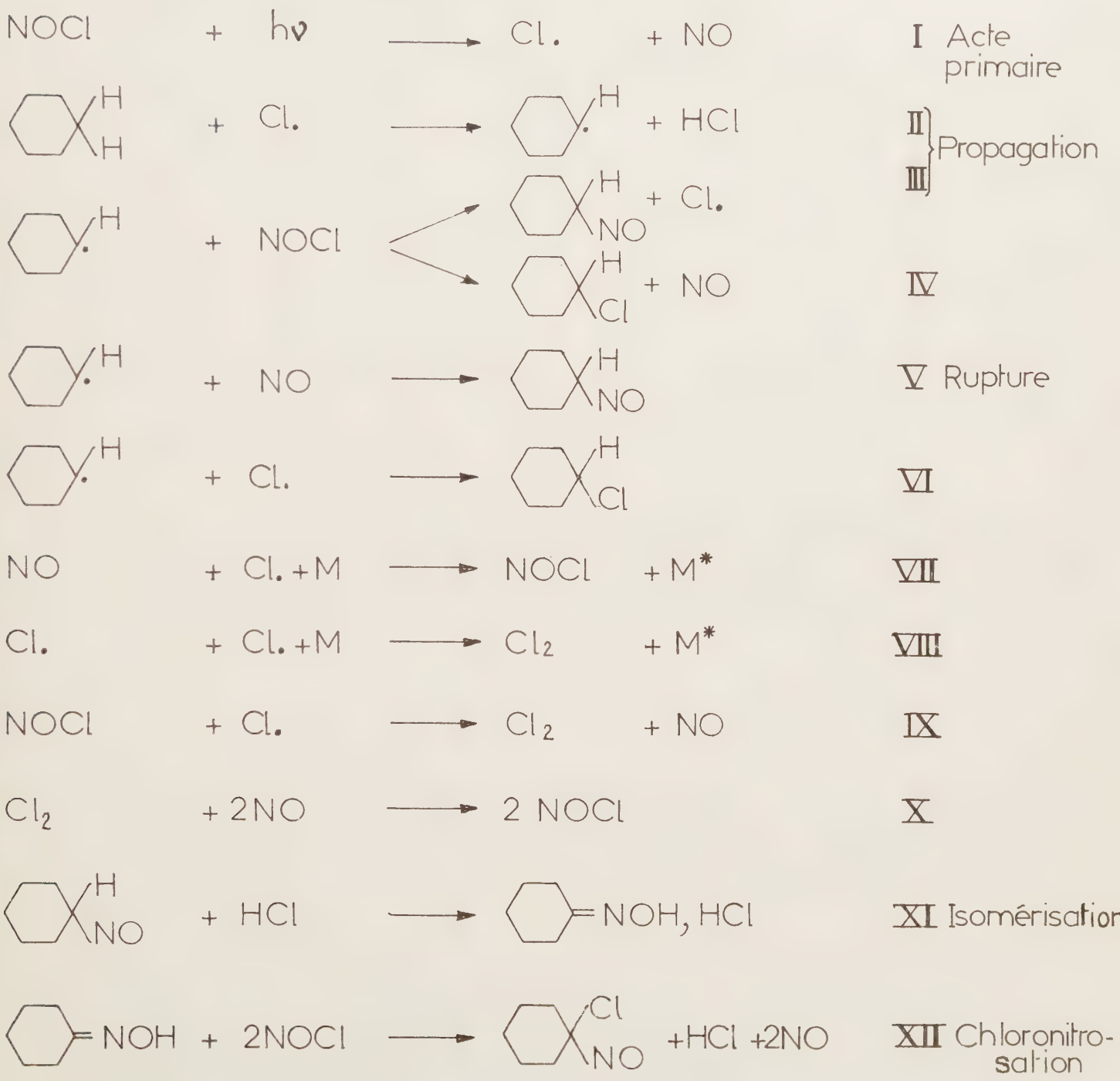


TABLEAU I

Composition en % poids / Phase	C_6H_{12}	NO Cl	C_6H_{10}=NOH	H Cl	C_6H_6	SO_4H_2	H_2O	Sous produits
Phase organique	88,7	0,8	ε	0,5	5	-	-	5 %
Phase sulfurique	-	ε (SO_4HNO)	44	6	-	39	11	-
Phase gazeuse	19,6	5,3	-	74	1,1	-	-	-

Le rendement molaire en oxime est de 72 % par rapport au chlorure de nitrosyle introduit et de 80 % par rapport au cyclohexane. Si l'on tient compte des pertes en chlorure de nitrosyle et cyclohexane par entraînement, les rendements sont respectivement de 74 % et 88,5 %.

2.2. Schéma réactionnel

Le schéma réactionnel présenté sur la planche N° 2 a été admis par la plupart des chercheurs pour expliquer la formation des produits obtenus dans la nitrosation du cyclohexane. Il s'inspire du mécanisme radicalaire de la chloration photochimique.

L'acte primaire est la rupture de la liaison Cl—NO sous l'action d'un photon avec production d'une molécule d'oxyde azotique et d'un radical chlore(I Ce dernier arrache un atome d'hydrogène à une molécule d'hydrocarbure pour donner un radical cyclohexyle et une molécule d'acide chlorhydrique (II).

.../...

La réaction peut alors se propager selon un mécanisme en chaîne (III) ou s'arrêter, par la réaction de rupture (V), en donnant le dérivé nitrosé qui s'isomérise en oxime (XI) en présence d'acide chlorhydrique. Un processus parallèle (IV et VI) conduit au dérivé chloré, cependant que le dérivé nitrosochloré géminal résulte, comme nous l'avons vu, de l'action du chlorure de nitrosyle sur l'oxime libre (XII). Les réactions VII et VIII entraînent la disparition du radical chlore par recombinaison avec l'oxyde nitrique ou avec lui même lors de chocs triples. Enfin, le chlore radicalaire peut entraîner la dissociation d'une molécule de chlorure de nitrosyle (IX) qui se reforme selon X.

L'énergie de la liaison Cl — NO étant de 38 kcal, selon la loi de l'équivalence photochimique d'Einstein, toute lumière de longueur d'onde inférieure à 7 500 Å est suffisamment énergétique pour rompre cette liaison à condition toutefois qu'elle soit absorbée. Il peut donc paraître normal d'admettre que la réaction procède par l'intermédiaire de radicaux libres, mais il n'existe aucune preuve d'un tel mécanisme.

Les cas ne sont pas rares en photochimie où les formes actives sont des molécules activées.

Les étapes de propagation et de rupture admises ultérieurement rendent bien compte des faits, mais leur importance relative est mal connue. Tout au plus peut-on dire que la réaction en chaine III, si elle existe, est fortement limitée puisque le rendement quantique est faible. L'oxyde azotique est un capteur de radicaux très puissant ce qui laisse prévoir que la réaction d'inhibition V est prépondérante. La faible proportion de produits chlorés obtenus indique également que les réactions IV et VI ne sont pas importantes, tout au moins à température ordinaire. L'étape de rupture radicalaire VII est favorisée en phase liquide par l'effet cage et est beaucoup plus probable que la réaction VIII. De même, le radical chlore a plus de chances de rencontrer une molécule de cyclohexane (II) qu'une molécule de chlorure de nitrosyle (IX).

Le mécanisme radicalaire de la nitrosation photochimique pourrait donc être convenablement représenté, en résumé, par les réactions I, II, V, VII et éventuellement III.

.../...

On peut toutefois envisager une autre éventualité où la réaction en chaîne III est prépondérante devant V, le faible rendement quantique provenant de la disparition des formes actives selon VII, VIII et IX.

Il n'existe en fait, aucune preuve tangible pour ou contre l'un ou l'autre de ces mécanismes. L'objet du travail ultérieur est précisèment d'apporter quelques éléments permettant d'établir une discussion. A cet effet, on a étudié la nitrosation de toute une gamme d'hydrocarbures saturés, substitués ou non, sous le double angle de la sélectivité dans l'introduction du groupe NO et du rendement quantique.

2. ETUDE DE LA SELECTIVITE

L'objet de cette étude est de mettre en évidence la réactivité relative des différents centres réactionnels d'un hydrocarbure saturé vis à vis du chlorure de nitrosyle et d'établir l'influence des facteurs susceptibles de la modifier. La répartition des isomères de position obtenus est l'image de cette réactivité, dans la mesure où il n'existe pas de réaction d'isomérisation entre les divers produits. Il est aisé de vérifier qu'il en est bien ainsi, tout au moins dans les conditions opératoires utilisées.

Dans le cas général d'un hydrocarbure substitué, on peut attendre la formation de dérivés nitrosés primaires, secondaires et tertiaires. Les deux premiers cités s'isomérisent en oximes et se retrouvent donc dans la phase sulfurique sous forme de sulfates d'oximes. Par contre, les dérivés nitrosés tertiaires restent en solution dans l'hydrocarbure et la chaîne hydrocarbonée peut théoriquement subir une nouvelle nitrosation. Leur concentration dans l'hydrocarbure est cependant très faible et par conséquent la probabilité de polynitrosation également.

2.1. Méthodes d'identification et de dosage des produits

On ne trouvera ici que les méthodes générales utilisées. Les détails expérimentaux relatifs à chaque cas sont donnés dans la partie expérimentale.

2.1.1. Identification et dosage des dérivés nitrosés tertiaires.

Leur présence est difficile à déceler car ils restent en solution dans l'hydrocarbure à l'état de dimères. Ces derniers possèdent une bande d'absorption très forte dans l'ultra-violet (2900 à 3000 Å) mais il est impossible de l'utiliser pour les doser dans la solution mère car leur spectre interfère avec celui des nitrosochlorures géminaux et des dimères des dérivés nitrosés secondaires. Ils peuvent toutefois être isolés sous forme de dimères cristallisés par évaporation de l'hydrocarbure.

../...

2.1.2. Dosage du groupe oxime par potentiomètrie en milieu non aqueux.

Le mélange d'oximes, obtenu par neutralisation à 0° C de la solution sulfurique, extraction à l'éther éthylique et séchage, contient des goudrons. Par recristallisation dans le mélange eau-éthanol on perd une quantité appréciable de produit de sorte que le rendement en oxime ne peut être déterminé par pesée. Il est préférable de doser le groupe oxime sur une partie aliquote du mélange brut.

L'oxime dissoute dans l'acide acétique glacial est titrée par une solution d'acide perchlorique 0,1 N dans l'acide acétique anhydre [16]. La réaction de neutralisation est suivie potentiométriquement en employant une électrode au calomel comme électrode de référence et une électrode de verre comme électrode indicatrice. Si x est le nombre de cm^3 d'acide perchlorique de normalité $\frac{N}{10}$ correspondant au point de neutralisation (Figure 3) et p le poids en g d'oxime brute de poids moléculaire M, la pureté de l'oxime est donnée par :

$$\% \text{ oxime pure} = \frac{x \cdot M}{p} \cdot 10^{-2}$$

2.1.3. Identification et dosage des isomères dans les mélanges d'oxim

Les oximes se prêtent mal aux techniques d'analyses courantes comme la chromatographie en phase gazeuse ou la spectrophotométrie infra rouge, d'une part, parce que ce sont des produits peu ou pas volatils, d'autre part, parce qu'i est difficile de les purifier sans altérer la composition du mélange. C'est pourquoi elles ont été hydrolysées en aldéhydes ou cétones correspondants identifiables par leur dérivés cristallisés.

On a admis que la composition des mélanges de cétones et aldéhydes obtenus représentait bien la composition des mélanges d'oximes de départ. Cette hypothèse qui a été vérifiée expérimentalement dans le cas des oximes dérivées de l'heptane a été étendue aux oximes des autres hydrocarbures étudiés, en s'appuyant sur les deux considérations suivantes :

.../...

il s'agit toujours de mélanges d'isomères présentant donc des propriétés voisines, et l'hydrolyse est toujours suffisamment poussée pour qu'une petite différence de vitesse d'hydrolyse entre deux isomères n'influe pas sur la composition finale du mélange.

Les mélanges de cétones ou aldéhydes sont analysés par chromatographie en phase gazeuse après étalonnage avec des mélanges synthétiques des divers isomères. Dans quelques cas on a utilisé la spectrophotométrie infrarouge.

2.2. Résultats et discussion

2.2.1. Cas des alcanes et des cycloalcanes non substitués.

Les cycles saturés ne peuvent donner naissance qu'à un seul dérivé mononitrosé, puisque tous les carbones sont équivalents. Nous ne nous étendrons donc pas davantage sur leur cas. Par contre, les hydrocarbures saturés aliphatiques linéaires présentent des carbones secondaires et des carbones primaires. Les résultats obtenus dans cette série sont rassemblés dans le tableau II.

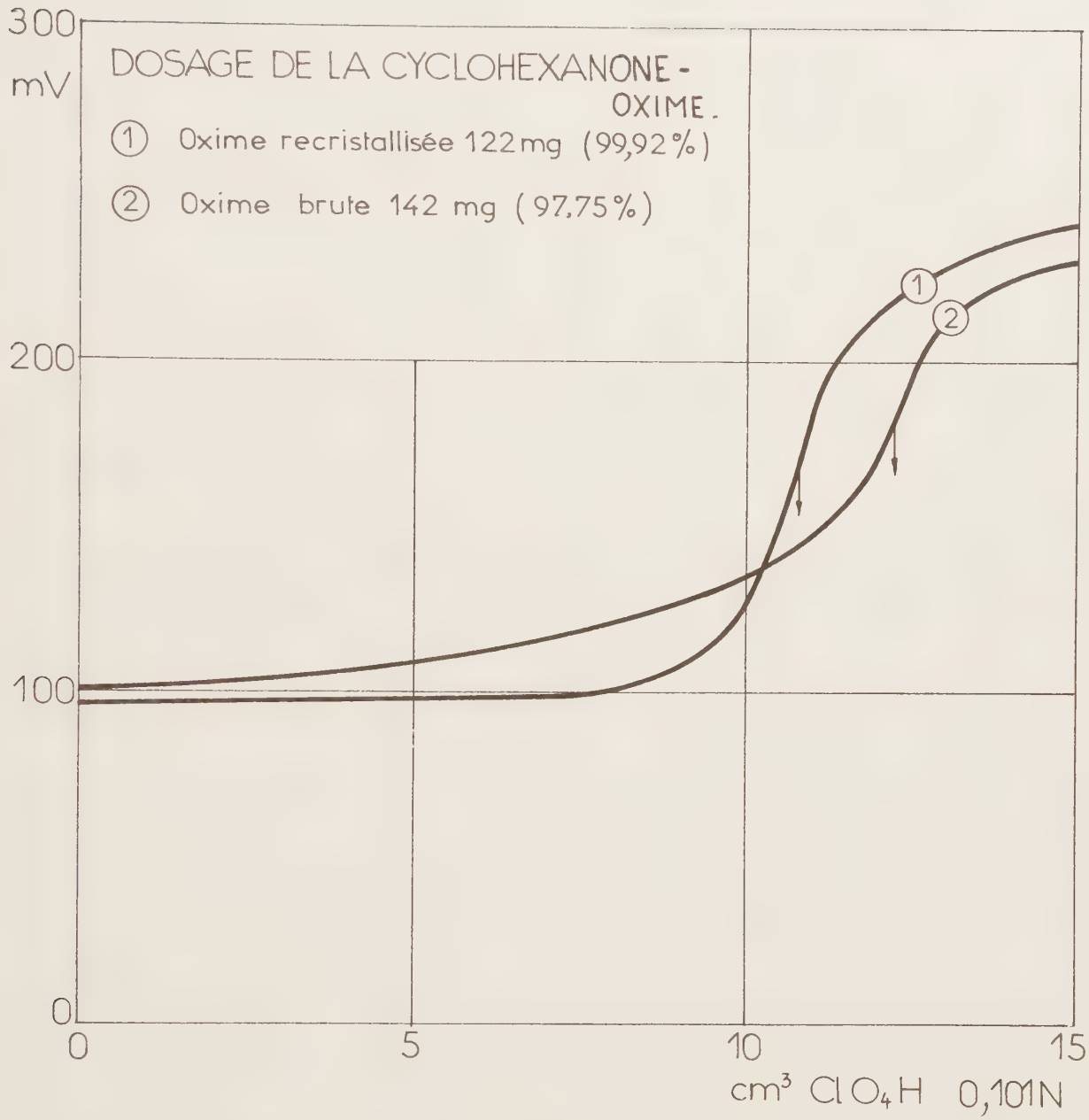
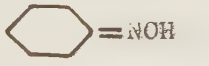

DOSAGE DE LA CYCLOHEXANONE-OXIME.
① Oxime recristallisée 122 mg (99,92%)
② Oxime brute 142 mg (97,75%)
300
mV
200
100
0
0
5
10
15
cm³ ClO₄H 0,101N
1
2

Fig. 3.

TABLEAU II

Hydrocarbures	Produits isolés	Répartition des isomères en %		Rendement quantique
		expérimentale	statistique sur C 2 aires	
Butane	$CH_3 - C(=NOH) - C_2H_5$	100	100	
Pentane	$CH_3 - C(=NOH) - C_3H_7$	65	66,6	0,72
	$C_2H_5 - C(=NOH) - C_2H_5$	35	33,3	
Hexane	$CH_3 - C(=NOH) - C_4H_9$	49	50	0,78
	$C_2H_5 - C(=NOH) - C_3H_7$	51	50	
Heptane	$CH_3 - C(=NOH) - C_5H_{11}$	39	40	0,78
	$C_2H_5 - C(=NOH) - C_4H_9$	40	40	
	$C_3H_7 - C(=NOH) - C_3H_7$	21	20	
Octane	$CH_3 - C(=NOH) - C_6H_{13}$	32	33	0,8
	$C_2H_5 - C(=NOH) - C_5H_{11}$	34	33	
	$C_3H_{17} - C(=NOH) - C_4H_9$	34	33	
Cyclohexane		100	100	0,85

On constate que les carbones primaires ne réagissent pas : aucune trace d'aldéhyde n'a été mise en évidence dans les produits d'hydrolyse des oxim Les carbones secondaires réagissent par contre selon une loi statistique sensiblement vérifiée aux erreurs de dosage près. Ainsi, si dans un alcane linéaire

$$CH_3 - \overset{\alpha}{CH_2} - \overset{\beta}{CH_2} \quad .... \quad \overset{\beta}{CH_2} - \overset{\alpha}{CH_2} - CH_3$$

on repère par n_α , n_β .... le nombre de carbones secondaires occupant une position identique dans la chaîne et par $[\alpha]$, $[\beta]$ .... les concentrations en oximes correspondantes dans le mélange, on a :

$$\frac{[\alpha]}{n_\alpha} \simeq \frac{[\beta]}{n_\beta} \simeq \cdots \simeq \frac{100}{n_\alpha + n_\beta + \cdots}$$

L'influence du groupe méthyle qui, grâce à son effet inductif + I, devrait orienter la substitution électrophile des hydrogènes par un groupe NO sur le carbone secondaire voisin, n'est donc pas sensible.

2.2.2. Influence des substituants sur la sélectivité.

L'introduction d'un substituant dans un alcane linéaire ou un cyclane entraîne l'apparition, d'une part d'un carbone tertiaire si la substitution a lieu sur un carbone secondaire, d'autre part de carbones secondaires différenciés puisque la symétrie de la molécule est rompue. Le nombre d'isomères de nitrosation possibles s'en trouve donc augmenté et leur répartition est susceptible d'être pertubée par l'influence propre à chaque substituant : effets inducteur ou d'hyperconjugaison, empêchement stérique.

Cette étude, en fait, a été limitée par le nombre de substituants résistants à l'attaque du chlorure de nitrosyle, ainsi que par les problèmes que posent l'identification et le dosage des produits formés.

Tous les essais ont été réalisés avec une lampe à vapeur de mercure haute pression dont l'émission spectrale moyenne se situe vers 4500 Å, et sur des hydrocarbures purs, à l'exception de quelques hydrocarbures solides qui étaient dissouts dans le tétrachlorure de carbone.

.../...

a) Influence des groupes alkyles

Les résultats présentés dans le tableau III montrent que les seuls produits isolés sont les oximes résultant de l'attaque des carbones secondaires. On pourrait donc en conclure que les carbones tertiaires, de même que les carbones primaires, ne subissent pas la nitrosation. En fait, un essai plus précis sur le triméthyl - 2, 3, 4 pentane qui ne possède pas de carbones secondaires, montre que ce dernier réagit très lentement avec le chlorure de nitrosyle.

On a pu mettre en évidence un faible dégagement d'acide chlorhydrique, cependant qu'il apparaît une coloration bleue. Celle-ci peut être due à la formation de dérivés chloronitrosés géminaux ou de dérivés nitrosés tertiaires. Les premiers ne peuvent provenir que de la réaction du chlorure de nitrosyle sur des dérivés nitrosés ou isonitrosés primaires. Par ailleurs, aucun dérivé nitrosé tertiaire n'a été isolé par évaporation de l'hydrocarbure.

La vitesse de disparition du chlorure de nitrosyle est cependant très faible, de sorte que, dans le cas d'un hydrocarbure présentant des carbones secondaires la quantité de dérivés nitrosés primaires ou tertiaires formés est négligeable devant celle d'oximes.

Cette inertie quasi totale des carbones primaires et tertiaires constitue l'une des anomalies de la nitrosation photochimique et apporte un argument important pour réfuter un mécanisme radicalaire. En effet, comme nous l'avons déjà souligné, celui-ci implique l'arrachement d'un hydrogène par le radical chlore produit par la rupture de la liaison Cl — NO. Ceci conduit tout naturellement à comparer la réaction de nitrosation photochimique à la chloration photochimique. Or, les nombreux travaux réalisés dans ce domaine montrent que cette étape primaire est possible quel que soit le degré de substitution du carbone porteur de l'hydrogène à substituer.

Il faudrait donc admettre que l'empêchement de la réaction, se situe à la fois au niveau des étapes de propagation (III) et de rupture (V). On ne peut pas conclure avec une certitude absolue sur la possibilité de réaction entre la molécule de chlorure de nitrosyle et le radical hydrocarboné (III), bien que la formation de triphényl-nitroso-méthane ait été mentionnée, à partir de chlorure de nitrosyle et du radical triphényl-méthyle. (17)

.../...

TABLEAU III

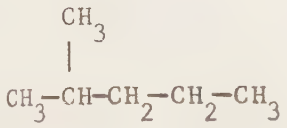
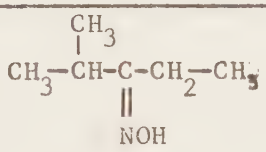
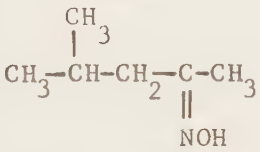
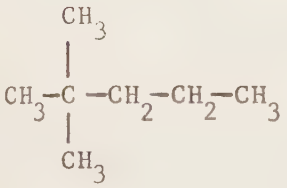
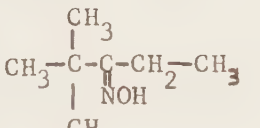
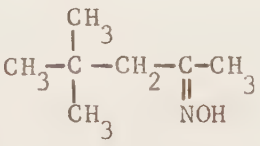
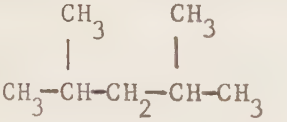
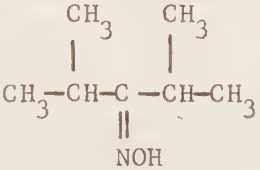
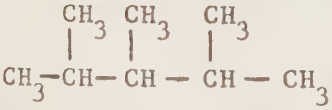
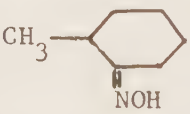
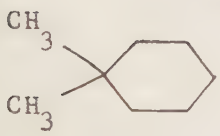
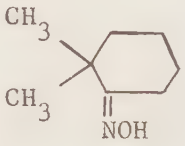
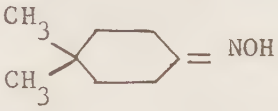
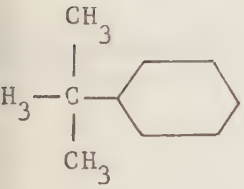
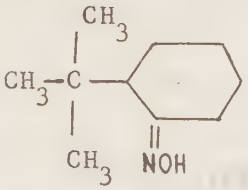
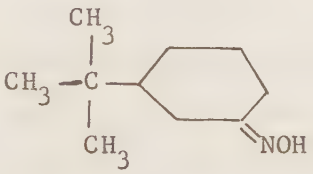
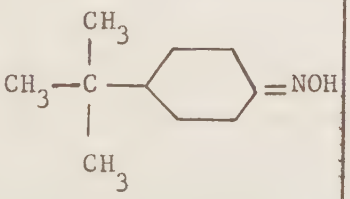
Réactifs	Produits isolés	Répartition des isomères en %		Rendement quantique
		Expérimentale	Statistique sur C2 aires	
		46	50	0,53
		54	50	-
		42	50	0,47
		58	50	
		100	100	0,29
	Néant			
(11)		30,4	40	0,76
		46,4	40	
		23,2	20	

TABLEAU III (suite)

Réactifs	Produits isolés	Répartition des isomères en %		Rendement quantique
		Expérimentale	statistique aires sur C2	
(20) 		28,6	40	
		47,6	40	
		23,8	20	
(20) 		25	40	
		50	40	
		25	20	

Il n'y a par contre, aucun doute quant à l'existence de la réaction de rupture (l'oxyde azotique étant un inhibiteur de radicaux très puissant. Il faut donc rechercher ailleurs la cause de cette inertie, et vraisemblablement dans la nature même de la forme active.

On peut expliquer l'absence de réactivité des carbones primaires en admettant que la molécule de chlorure de nitrosyle, activée par l'absorption d'un photon, est incomplétement dissociée et se présente dans un état énergétiqu insuffisant pour arracher un atome d'hydrogène lié à un carbone primaire. L'énergie de liaison de ce dernier, est,en effet, notablement plus élevée que dans le cas d'un hydrogène attaché à des carbones secondaires ou tertiaires. Différents travaux montrent d'ailleurs, qu'en l'absence de tout effet activant ou désactivant, c'est-à-dire, en général dans le cas de substituants alkyles, les vitesses de réaction, avec les radicaux libres, des atomes d'hydrogènes portés par les différents carbones se situent toujours dans l'ordre :

$$C \text{ tertiaire} > C \text{ secondaire} > C \text{ primaire}$$

Ainsi, pour les radicaux chlore [18] et tertio butoxy [19] les vitesses relatives sont :

Constante de vitesse / Radical	k $-CH_3$	k $>CH_2$	k $\geqslant CH$	k $>CH_2$ (cyclohexane)
chlore	1	3,25	4,45	
tertiobutoxy	1	7	28	20

Cette explication n'est toutefois pas pleinement satisfaisante, puisqu'elle ne permet pas de rendre compte de la réactivité quasiment nulle des carbones tertiaires. On peut seulement envisager que l'approche de l'hydrogène lié à un carbone tertiaire, par la molécule activée de chlorure de nitrosyle, est gênée, voire interdite par l'encombrement des substituants.

Les résultats obtenus dans la nitrosation du méthyl -2 pentane et du diméthyl -2,2 pentane plaident en faveur de cette hypothèse. En effet, la désactivation très nette de la position située en α des groupes isopropyle ou tertiobutyle ne peut être attribuée aux effets inductifs ou électromères de ces groupes qui tendent tous deux à augmenter la densité électronique des liaisons C-H voisines, donc au contraire à favoriser une substitution électrophile de ces hydrogènes. Dès lors, si l'on admet que l'empêchement stérique des substituants influe sur la réactivité des carbones secondaires voisins, ce résultat étant d'ailleurs confirmé par divers auteurs en série cyclanique dans le cas du méthyl cyclohexane [11], du diméthyl-1,1 cyclohexane [20] et du tertiobutyl cyclohexane [20], il n'est pas étonnant que la réaction sur les carbones tertiaires soit presque totalement bloquée.

Une telle dépendance de la réaction de nitrosation vis à vis des effets stériques, est en complet désaccord avec un mécanisme radicalaire. Ceux-ci sont en effet négligeables en chloration et pas très importants dans la réaction du radical tertiobutoxy pourtant encombrant avec une molécule aussi encombrée que le diméthyl -2,4 pentane [19]. Cette étude ne permet cependant pas de préciser la nature de la forme active, ni le mécanisme de l'attaque de l'hydrocarbure.

b) Influence du groupe phényle.

Le benzène n'est pas attaqué par le chlorure de nitrosyle. On n'observe ni la réaction de substitution qui conduirait au nitrosobenzène, ni la réaction d'addition de trois molècules de chlorure de nitrosyle analogue à celle qui se produit dans la chloration photochimique du benzène où l'on obtient directement l'hexachlorocyclohexane.

Ceci n'est pas étonnant, étant donné l'énergie élevée des liaisons C — H (104 kcal) et la stabilisation du cycle aromatique par résonnance, dans la mesure où l'on admet que le chlorure de nitrosyle réagit sous une forme activée beaucoup moins réactive que le radical chlore.

La présence du noyau benzénique comme substituant dans une chaîne hydrocarbonée apporte cependant un certain nombre de modifications à la reactivité des carbones de cette chaîne. Les résultats rassemblés dans le tableau IV,

.../...

TABLEAU IV

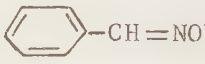
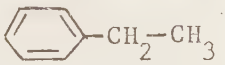
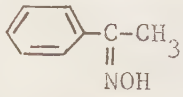
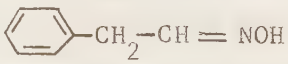
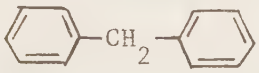
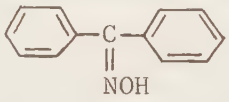
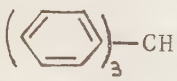
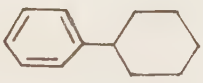
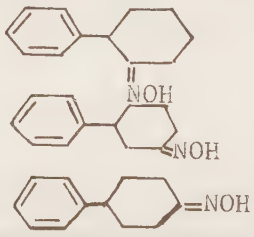
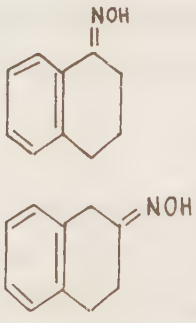
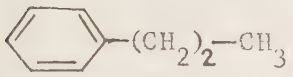
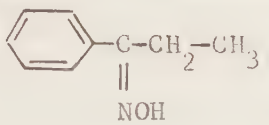
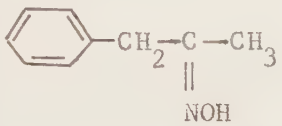
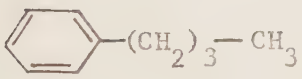
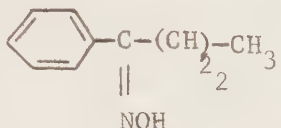
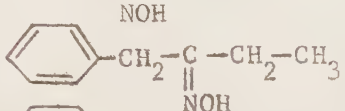
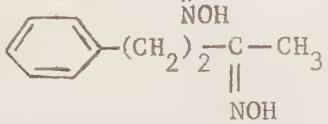
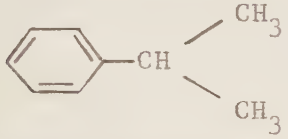
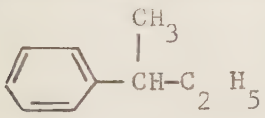
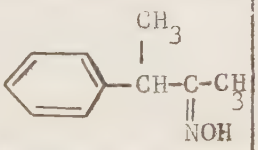
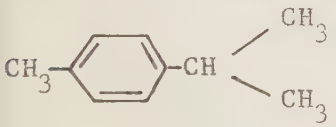
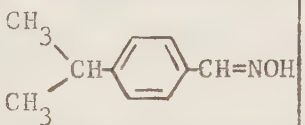
Réactifs	Produits isolés	Répartition des isomères en %		Rendement quantique.
		Expérimentale	statistique sur C2 aires	
		100		0,63
	 	100 traces	100	0,47
		100	100	
	néant			
			40 40 20	0,43
		~ 80	50 50	

TABLEAU IV (Suite)

Réactifs	Produits isolés	Répartition des isomères en %		Rendement quantique
		Expérimentale	Statistique sur C2 aires	
		57	50	0,4
		43	50	
		42	33	0,12
		30	33	
		28	33	
O, m, p xylènes	O, m, p méthyl benzaldoximes			
	Néant			ε
		100	100	0,28
		100		0,38

montrent notamment que les hydrogènes portés par le carbone substitué sont beaucoup plus réactifs qu'en série aliphatique. C'est ainsi que l'on obtient des aldoximes à partir du toluène, des xylènes et du paracymène, et que l'on observe une orientation très nette de la nitrosation du propyl benzène et du butyl benzène en α du cycle aromatique. L'effet activant ne s'exerce pas sur les hydrogènes portés par le carbone situé en β du cycle ; en particulier, les carbones primaires de l'éthyl benzène, et des groupes isopropyle du cumène et du paracymène ne sont pas attaqués.

Cette activation spécifique des hydrogènes portés par le carbone plaçé en α du noyau benzènique, est un phénomène bien connu qui s'explique par la possibilité de résonnance du radical benzylique. Elle est également mise en évidence par Russell [21] dans la chloration du butylbenzène pour lequel la répartition des isomères monochlorés s'établit comme suit :

$[\alpha]$	$[\beta]$	$[\gamma]$	$[\varepsilon]$
43,5 %	23 %	28,8 %	4,7 %

La facilité d'arrachement d'un atome d'hydrogène ainsi activé dépend également du degré de substitution du carbone qui le porte. Elle a pu être chiffrée par la vitesse relative de réaction de certains radicaux libres avec divers alkylbenzène. C'est ainsi que pour les radicaux chlore [22] et tertiobutoxy [19] les vitesses relatives rapportées à un atome d'hydrogène et considérées par rapport à la vitesse de réaction d'un hydrogène primaire non activé sont :

Constante de vitesse / Radical	$k-CH_3$ (toluène)	$k > CH_2$ (Ethylbenzène)	$k \geqslant CH$ (cumène)	Référence
Chlore. 40°	1,4	3,51	7,7	CH_3 du diméthyl -2, butane.
tertiobutoxy. 135°	12,2	32	51	

.../...

Contrairement aux réactions radicalaires envisagées précédemment, la réactivité vis à vis du chlorure de nitrosyle des hydrogènes liés à des carbones tertiaires n'est pas affectée par la proximité de un ou plusieurs noyaux benzéniques : le cumène ne réagit que très lentement en donnant un mélange de produits chlorés et nitrosés, le paracymène conduit presque exclusivement à la para-isopropylbenzaldoxime et le triphénylméthane ne se nitrose pas. Etant donné la labilité de la liaison C-H il faut donc admettre ici aussi l'existence d'une gêne stérique incompatible avec un processus réactionnel faisant intervenir le radical chlore.

c) Influence du chlore.

Elle a été étudiée dans la série des chloro -1 alcanes et dans le cas du chlorocyclohexane. Les résultats, présentés dans le tableau V, montrent que la nitrosation est fortement orientée sur l'atome de carbone secondaire le plus éloigné du chlore. Plus la chaîne se raccourcit, plus la compétition est en faveur de la position la plus extrême. C'est ainsi que dans le cas du chloro -1 butane, seule la chloro-1 butanone oxime-3 a pu être mise en évidence. Parallèlement pour le monochlorocyclohexane, on devrait obtenir la para-chloro cyclohexanone oxime .. En fait, le monochlorocyclohexane ne réagit que très lentement et cette dernière n'a pu être identifiée avec certitude dans les produits goudronneux obtenus. Ces résultats sont à rapprocher de celui obtenu par ARTEMEV [7] qui dans la nitrosation du bromo -1 heptane, isole exclusivement la bromo -1 heptanone-oxime-6.

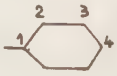
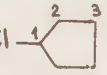
Ces effets d'orientation ne constituent pas a priori une originalité de la réaction de nitrosation, étant donné le fort effet inductif électronégatif exercé par l'atome de chlore qui tend à diminuer la densité électronique des liaisons C-H voisines, donc à défavoriser l'attaque d'un réactif électrophile sur ces positions. Il est cependant intéressant ici aussi, de les comparer à ceux observés dans la chloration de molécules semblables.

WAUTIER et BRUYLANTS [23] rapportent que les produits dichlorés obtenus à partir du chloro -1 butane se répartissent comme suit :

/...

Produits	1,1 dichloro	1,2 dichloro	1,3 dichloro	1,4 dichloro
Répartition	35 %	17,7 %	52,5 %	26,3 %

De même, RUSSELL et ses collaborateurs [24] trouvent que les réactivités relatives des positions 1, 2, 3 du chlorocyclopentane et 1, 2 , 3 , 4 du chlorocyclohexane rapportées à la réactivité d'un hydrogène du cyclohexane sont

Positions / Réactifs	1	2	3	4
Chlorocyclohexane 	0,25	0,31	0,79	1
Chlorocyclopentane 	0,18	0,32	0,75	-

On voit que l'effet désactivant du chlore vis à vis de l'attaque du radical chlore s'amortit très vite dans la chaîne et n'est pratiquement plus sensible sur la position 4. La nitrosation photochimique est donc beaucoup plus sensible aux effets polaires que la chloration puisque les positions 1 et 2 sont totalement inhibées et que la désactivation s'exerce jusques sur la position 5 dans le chloro -1 heptane. Il faut toutefois remarquer qu'à l'effet inhibiteur du chlore, se superpose l'effet d'hyperconjugaison du groupe méthyle terminal qui, au contraire, tend à augmenter la réactivité des hydrogènes méthyléniques voisins. Il y aurait peut être là une explication à l'inertie des positions méta et para du chlorocyclohexane ainsi que des positions 3 du chloro -1 hexane et 3 et 4 du chloro-1 heptane pour lesquelles cet effet activant ne peut s'exercer. On est de toute façon conduit à admettre que le réactif responsable de l'attaque de la molécule hydrocarbonée, est beaucoup plus électrophile que le radical chlore.

TABLEAU V

Réactifs	Produits isolés	Répartition des isomères en %		Rendement quantique
		Expérimentale	Statistique sur C2 aires	
$ClCH_2-(CH_2)_2-CH_3$	$ClCH_2-CH_2-C(=NOH)-CH_3$	100	50	0,33
$ClCH_2-(CH_2)_3-CH_3$	$ClCH_2-(CH_2)_2-C(=NOH)-CH_3$	93	33	0,52
	$ClCH_2-CH_2-C(=NOH)-CH_2-CH_3$	7	33	
$ClCH_2-(CH_2)_4-CH_3$	$ClCH_2-(CH_2)_3-C(=NOH)-CH_3$	83,5	25	0,59
	$ClCH_2-(CH_2)_2-C(=NOH)-CH_2-CH_3$	16,5	25	
$ClCH_2-(CH_2)_5-CH_3$	$ClCH_2-(CH_2)_4-C(=NOH)-CH_3$	65,5	20	0,62
	$ClCH_2-(CH_2)_3-C(=NOH)-CH_2-CH_3$	34,5	20	
	$ClCH_2-(CH_2)_2-C(=NOH)-(CH_2)_2-CH_3$		20	
		100	o 40 m 40 p 20	ε

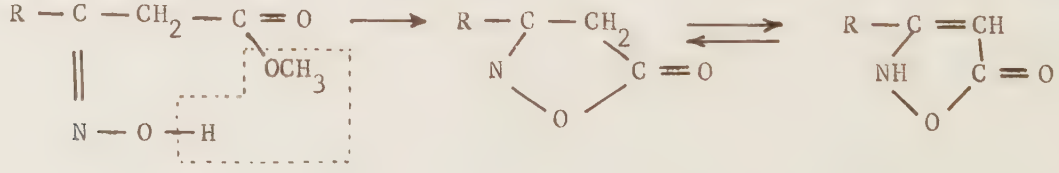
d) Influence d'autres substituants

L'influence d'autres substituants sur la nitrosation des hydrocarbures a également été étudiée. Cette étude n'a donné lieu qu'à des résultats partiels, qu'il convient toutefois de mentionner.

Le groupe nitro $-NO_2$ bloque totalement la réaction de nitrosation du toluène lorsqu'il est introduit en position ortho ou para. Dans le cas du méta-nitrotoluène une réaction très lente conduit à la méta-nitrobenzaldoxime.

Les acides organiques en solution dans le tétrachlorure de carbone ne réagissent que très lentement avec le chlorure de nitrosyle, pour donner vraisemblablement des oximes d'acides cétoniques. Celles-ci n'ont cependant jamais pu être mises en évidence, pas plus dans la phase sulfurique que dans la phase organique : les seuls produits isolés sont des résidus goudronneux brun rouge. Même dans une chaine hydrocarbonée très longue comme dans l'acide stéarique, le groupe carboxylique inhibe la réaction.

Par contre, les esters méthyliques irradiés en présence de chlorure de nitrosyle, libèrent de l'acide chlorhydrique en donnant une huile jaune et par évaporation de la solution un résidu brun visqueux important. Les dosages d'acidité et d'azote, effectués sur l'huile obtenue à partir de divers esters méthyliques et éthyliques (tableau VI), montrent qu'il s'agit sans doute de mélanges d'oximes d'esters cétoniques. Malheureusement, tous les essais d'analyse de ces mélanges ont échoué. Les résidus visqueux, distillés sous pression réduite contiennent des produits azotés et des acides organiques. Ces produits peuvent résulter de nombreuses réactions d'oxydation par le chlorure de nitrosyle ainsi que des réactions de polymérisation et de cyclisation des oximes initialement formées pour donner des dérivés du type isoxazolones.



.../...

TABLEAU VI

Réactifs	Huile de nitrosation					Résidu
	Produit supposé	HCl n	% N_2 th	% N_2 Exp.	Rdt/NOCl %	% N_2
$CH_3-(CH_2)_2-COOC_2H_5$	$R-C(=NOH,nHCl)-COOR$	1,85	9,65	9,2	31	9
$CH_3-(CH_2)_3-COOCH_3$		1,7	9,65	9	22	7,5
$CH_3-(CH_2)_4-COOCH_3$		1,9	8,8	8,2	24	7,6
$H_3COOC-(CH_2)_4-COOCH_3$ (1)	$ROOC-C(=NOH,nHCl)-COOR$	1,95	6,9	6,1	33	5,9
$H_3COOC-(CH_2)_6-COOCH_3$ (1)		1,6	6,05	5,4	20	4
$H_5C_2OOC-CH_2-COOC_2H_5$		1,7	7,4	7,1	42	2,3
$H_5C_2OOC-(CH_2)_3-COOC_2H_5$		1,75	6,44	5,9	32	4,2
$N\equiv C-(CH_2)_4-C\equiv N$ *	$N\equiv C-C(=NOH,nHCl)-C\equiv N$	1,9	30,6	27,9	38	-
$N\equiv C-(CH_2)_8-C\equiv N$ *		1,85	21,8	19,2	35	-

* En solution dans le tétrachlorure de carbone.

Les bas rendements en oxime par rapport au chlorure de nitrosyle consommé montrent l'importance de ces réactions secondaires.

Les nitriles ont un comportement voisin de celui des esters.

Les groupes $-NO_2$, $-COOH$, $-COOR$ et $-C \equiv N$ présentent à la fois des effets inductifs et mésomères électronégatifs qui tendent tous deux à positiver les liaisons C-H voisines. On peut donc prévoir que ces substituants désactivent les positions voisines. Etant donné la sensibilité de la nitrosation photochimique aux effets polaires, il n'est pas impossible que cette désactivation soit suffisante pour empêcher la nitrosation des nitrotoluènes, à l'exception du méta nitrotoluène pour lequel la combinaison des effets -I, -E est la moins défavorable à une substitution électrophile des hydrogènes méthyliques.

Les effets polaires de la fonction carboxylique ne peuvent par contre pas expliquer la très faible réactivité des acides organiques à longue chaîne comme l'acide stéarique. Vraisemblablement, le chlorure de nitrosyle dont la liaison Cl—NO est partiellement polarisée se trouve complexé par le groupe carboxylique. Ceci est d'autant plus probable que l'adjonction d'acide acétique au cyclohexane, entraîne une diminution spectaculaire du rendement quantique de la nitrosation de ce dernier.

2.2.3. Influence des solvants.

Une étude détaillée de l'influence des solvants sur la nitrosation photochimique déborderait largement le cadre de ce travail. Il nous a cependant paru intéressant d'examiner le comportement du réactif de nitrosation en présence de quelques solvants, dans le but d'apporter un élément supplémentaire pour l'établissement du mécanisme réactionnel.

Le fait que les solvants peuvent influencer le déroulement des réactions radicalaires est un phénomène qui a motivé de nombreuses études depuis quelques années. Ceux-ci peuvent affecter à la fois la vitesse et la sélectivité de la réaction. Il apparaît que la nature de cette action est moins dans la modification des différentes liaisons carbone-hydrogène de l'hydrocarbure que dans la

propriété qu'à le solvant de complexer le réactif électrophile et d'intervenir ainsi dans l'état de transition. Plus le réactif est complexé, moins il est réactif et plus il s'avère sélectif. Ce résultat a été rattaché au postulat de Hammond [25] selon lequel la structure de l'état de transition ressemble d'autant plus à celle des produits que l'agent de réaction est moins réactif.

Le phénomène a été largement étudié par Russell et ses collaborateurs [21] [22] [26] principalement dans le cas de la chloration photochimique. Parmi les nombreux solvants mis en oeuvre par ces auteurs nous en avons relevés deux présentant un comportement tout à fait différent : le tétrachlorure de carbone auquel n'est attribué aucun pouvoir complexant et le benzène qui est capable de complexer le radical chlore grâce à des intéractions du type acide-base, par l'intermédiaire de ses électrons π

La sélectivité de ce complexe ne se manifeste que lorsque la réactivité relative des diverses positions est contrôlée par les énergies des liaisons carbone-hydrogène et non par des effets inductifs. Ainsi, les résultats obtenus dans la chloration du butylbenzène [21] montrent que la concentration en isomère monochloré en α du noyau est directement fonction de la concentration en noyau benzénique. En d'autres termes, la quantité d'isomère α obtenu, diminue quand on dilue le butylbenzène avec du tétrachlorure de carbone et augmente lorsqu'on le dilue avec du benzène.

Pour pouvoir comparer directement les effets de solvants en chloration et en nitrosation photochimique, on a étudié ici l'évolution de la répartition des isomères de nitrosation du propylbenzène et du butylbenzène en fonction du taux de dilution dans le tétrachlorure de carbone et le benzène. Comme dans les essais précédents, la lampe à vapeur de mercure haute pression utilisée émettait à une longueur d'onde moyenne de 4500 Å. Les résultats rassemblés dans le tableau VII montrent que le tétrachlorure de carbone abaisse la sélectivité qui existe dans le cas des hydrocarbures purs en tendant à égaliser la réactivité des différentes positions.

.../...

TABLEAU VII

Influence des solvants sur la sélectivité

Hydrocarbure	Solvant	Hydrocarbure % mol.	Répartition des isomères % [α]	[β]	[γ]	[α]/[β]	[β]/[γ]
		100	57	43		1,33	
	CCl_4	61	56	44		1,27	
		24	54	46		1,17	
		5	53	47		1,13	
	C_6H_6	48	59	41		1,44	
		15,8	63	37		1,7	
		4,9	65	35		1,86	
		100	42	30	28	1,4	1,07
	CCl_4	52	40	30	30	1,33	1
		5,4	37	32	31	1,16	1,03
	C_6H_6	58	43	29	28	1,48	1,04
		4,5	49	26	25	1,89	1,04

Au contraire, le benzène augmente la sélectivité en favorisant la formation de l'isomère α au détriment des isomères β et γ. Par contre, la réactivité relative des positions β et γ n'est pas influencée de façon sensible. Les courbes de la figure 4 représentant l'évolution du rapport des concentrations en isomère α et β montrent bien l'effet inverse de ces deux solvants.

Le phénomène observé est donc analogue à celui décrit par RUSSELL en chloration et conduit à penser que la nitrosation photochimique procède par l'intermédiaire de radicaux chlore. Cet argument n'est cependant pas absolument convaincant car rien ne permet d'exclure la possibilité de formation d'un complexe entre le noyau benzénique et la molécule de chlorure de nitrosyle activée.

2.2.4. Influence de la longueur d'onde.

Nous avons déjà montré l'existence d'effets stériques en nitrosation photochimique en insistant sur leur caractère insolite. Il était intéressant, dans la mesure où l'on admet que le chlorure de nitrosyle réagit à l'état de molécule activée, d'examiner si l'importance de ces effets est indépendante ou non de l'énergie d'excitation apportée au système. Dans ce but, on a étudié l'évolution de la répartition des isomères de nitrosation du méthyl -2 pentane, et du diméthyl -2,2 pentane lorsqu'on réalise celle-ci sous l'action d'une lumière plus ou moins énergétique. C'est ainsi qu'en plus de l'essai déjà décrit effectué avec une lumière de longueur d'onde moyenne 4500 Å [2.2.2 a)] on a utilisé une lampe à vapeur de mercure basse pression (λ = 2538 Å) et une lampe à vapeur de sodium (λ = 5893 Å). Les résultats sont portés dans le tableau VIII.

.../...

TABLEAU VIII

Hydrocarbure	λ en Å	Répartition des isomères		
		[α] %	[β] %	[α]/[β]
$CH_3-\underset{\alpha}{CH}-\underset{\beta}{CH_2}-CH_2-CH_3$ (CH3 sur α)	2 538	49	51	0,96
	4 500	46	54	0,85
	5 893	42	58	0,72
$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{\alpha}{C}}}-\underset{\beta}{CH_2}-CH_2-CH_3$	2 538	50	50	1
	4 500	42	58	0,72
	5 893	39	61	0,64

On voit que dans le cas d'une lumière ultra-violette très énergétique, l'introduction d'un groupe NO tend à s'effectuer statistiquement sur les carbones secondaires, alors que pour la lumière de la lampe à vapeur de sodium la position située en α du groupe encombrant est nettement moins réactive que la position β . Il semble que l'évolution de la sélectivité s'effectue progressivement à mesure que l'énergie du photon varie, puisque pour une longueur d'onde de 4500 Å, le rapport $\frac{[\alpha]}{[\beta]}$ prend une valeur intermédiaire.

Ceci suggère l'existence d'un effet cage exercé par les molécules d'hydrocarbure elles mêmes qui empêchent le radical chlore formé par la dissociation du chlorure de nitrosyle, d'échapper à l'attraction de l'oxyde azotiqu Le chlorure de nitrosyle peut alors réagir dans cet état prédissocié favorable à la manifestation des effets stériques, ou perdre son excédent d'énergie dans des chocs successifs. Lorsque la lumière est très énergétique,la fraction d'énergie du photon qui n'est pas absorbée par la rupture de la liaison Cl-NO est

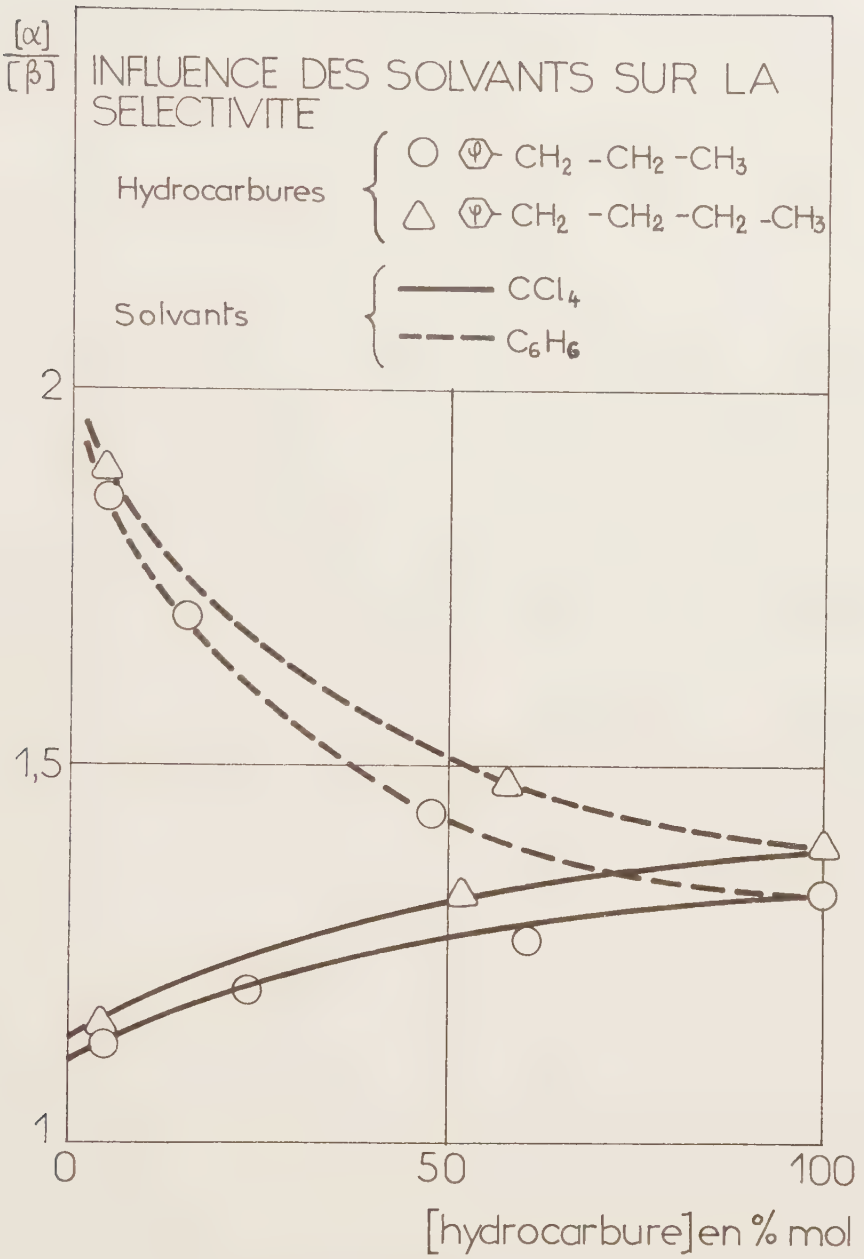

[α]/[β]
INFLUENCE DES SOLVANTS SUR LA SELECTIVITE
Hydrocarbures
CH2 -CH2 -CH3
CH2 -CH2 -CH2 -CH3
Solvants
CCl4
C6H6
2
1,5
1
0
50
100
[hydrocarbure] en % mol

Fig.4

transmise aux deux radicaux sous forme d'énergie cinétique qui leur permet de rompre la sphère de molécules qui les entoure. Le réactif responsable de l'attaque de la molécule hydrocarbonée est alors le radical chlore. Cette hypothèse implique une augmentation du rendement quantique quand la longueur d'onde de la lumière diminue. Nous verrons dans le chapitre "rendements quantiques" qu'il en est effectivement ainsi.

Dans le cas de radiations de courtes longueurs d'ondes, si l'on admet que le radical chlore réagit, tout au moins partiellement, sous forme libre, on doit s'attendre à la formation prédominante de dérivés nitrosés tertiaires. Ce dernier point n'a pas été observé de façon décisive. La solution bleuit effectivement très rapidement, mais les dérivés nitrosés tertiaires formés qui ont un coefficient d'extinction très élevé dans cette zone de longueurs d'ondes subissent eux mêmes une décomposition photochimique complexe pour donner des goudrons. La coloration bleue masque d'ailleurs la réaction de nitrosation interdisant d'effectuer un avancement important. Parallèlement on n'a jamais mis en évidence la présence d'aldoximes dans le mélange d'oximes.

3 - ETUDE DU RENDEMENT QUANTIQUE.

Le rendement quantique et la sélectivité de la nitrosation sont en fait intimement liés. En effet, si la sélectivité est l'image de la réactivité relative des différents centres réactionnels d'une molécule, le rendement quantique représente la réactivité globale de cette molécule vis à vis du chlorure de nitrosyle. Cependant, les études de ces deux paramètres, relèvent de techniques tout à fait différentes de sorte que, pour la clarté de l'exposé, il nous a paru préférable de les traiter séparément.

L'équation de vitesse de la nitrosation photochimique d'un hydrocarbure RH par le chlorure de nitrosyle, qui est le réactif absorbant la lumière, peut se mettre sous la forme :

$$V = k \cdot \mathcal{J}_a^{n} \cdot [RH]^m$$

où V est la vitesse de réaction en moles par unités de temps et de volume et, $\mathcal{J}_a$ l'intensité lumineuse absorbée en einsteins par unités de temps et de volume. Le rendement quantique, qui représente le nombre de molècules transformées pour chaque photon absorbé, s'exprimera donc par :

$$\Phi = \frac{V}{\mathcal{J}_a} = k \cdot \mathcal{J}_a^{(n-1)} \cdot [RH]^m$$

La constante k est caractéristique de l'hydrocarbure et du solvant mis en oeuvre et peut dépendre de la température si l'énergie d'activation n'est pas nulle. D'autre part, le rendement quantique est susceptible de varier avec l'intensité lumineuse absorbée si $n \neq 1$ et avec la concentration en hydrocarbure si $m \neq 0$.

Après un exposé des méthodes mises au point pour la mesure des rendements quantiques, nous examinons l'influence de ces paramètres un à un.

3.1. Principe et techniques de mesure du rendement quantique.

La détermination du rendement quantique implique donc la mesure de la vitesse de réaction et du nombre d'einsteins absorbés par unité de temps.

.../...

La première qui n'est pas spéciale à la photochimie peut être effectuée en suivant la disparition des réactifs ou l'apparition des produits par des dosages appropriés. La seconde fait l'objet de l'actinométrie.

3.1.1. Méthodes de mesure de la vitesse de réaction

Le problème s'est trouvé simplifié par le fait que, dans les conditions opératoires utilisées, la vitesse est constante durant un intervalle de temps suffisant pour permettre de la mesurer: on peut en effet effectuer une dégénérescence d'ordre par rapport à l'hydrocarbure et travailler à absorption totale de la lumière incidente. D'autre part, nous verrons que même lorsque cette dernière condition n'est pas tout à fait vérifiée, un avancement de la réaction suffisamment grand pour être mesurable, ne perturbe l'intensité lumineuse absorbée et par conséquent la vitesse, que de façon insensible.

Nous avons donc assimilé la vitesse au quotient du nombre de moles transformées par la durée d'irradiation. Cependant, malgré les précautions prises dans la préparation des solutions de chlorure de nitrosyle (élimination de l'eau et de l'oxygène), l'existence d'une courte période d'induction a été bien souvent constatée. Pour éliminer ce risque d'erreur, on a déterminé, sur deux essais séparés, réalisés dans les mêmes conditions, les nombres de moles transformées η_1 et η_2 au bout de temps d'irradiation t_1 et t_2 différents. La vitesse de réaction dans l'intervalle $t_1 - t_2$ s'exprime par :

$$\overline{V} = \frac{\eta_2 - \eta_1}{t_2 - t_1}$$

Deux méthodes ont été utilisées.

a) Mesure de la disparition du chlorure de nitrosyle par spectrophotométrie dans le visible.

Les spectres présentés sur la figure 2, accusent un maximum et un minimum d'absorption situés respectivement au voisinage de 4 750 Å et 4 500 Å, qui ont été le plus souvent utilisés. Dans le cas de concentrations en chlorure de nitrosyle élevées, on a eu recours au maximum situé vers 6 000 Å. Les courbes d'étalonnage de la figure 5, montrent que les solutions de chlorure de nitrosyle

.../...

dans le cyclohexane, le tétrachlorure de carbone et le benzène, suivent la loi de Beer tout au moins dans l'intervalle de concentrations couramment mises en oeuvre. Les coefficients d'extinction molaires, donnés par les pentes des droites sont rassemblés dans le tableau IX. Ces étalonnages étaient effectués par dosage acidimétrique sur une partie aliquote de la solution après hydrolyse et oxydation du chlorure de nitrosyle par l'eau oxygénée suivant la réaction :

$$NOCl + H_2O_2 \longrightarrow HCl + HNO_3$$

TABLEAU IX

Solvant	CCl_4			C_6H_6			C_6H_{12}		
λ en Å	4 520	4 750	5 950	4 460	4 700	5760	4 550	4770	6 000
ε : $mole^{-1}$. $l.cm^{-1}$	9,3	13	1,18	19,2	24,5	1,5	9,7	13,4	1,08

Cette méthode, très pratique, peut-être cependant la source de nombreuses erreurs en raison des pertes en chlorure de nitrosyle par dégazage, pendant la réaction et lors des transvasements dans la cellule de mesure. Ces risques de pertes sont encore augmentés par la nécessité de faire un traitement à l'anhydride phosphorique pour éliminer le trouble dû au chlorhydrate d'oxime formé. Par ailleurs, les réactions secondaires de chloronitrosation consomment du chlorure de nitrosyle. Les précautions insuffisantes prises lors des premières mesures, sont à l'origine de valeurs du rendement quantique surestimées. Dans les essais rapportés ici, les erreurs introduites étaient estimées à partir d'un blanc soumis aux mêmes traitements.

.../...

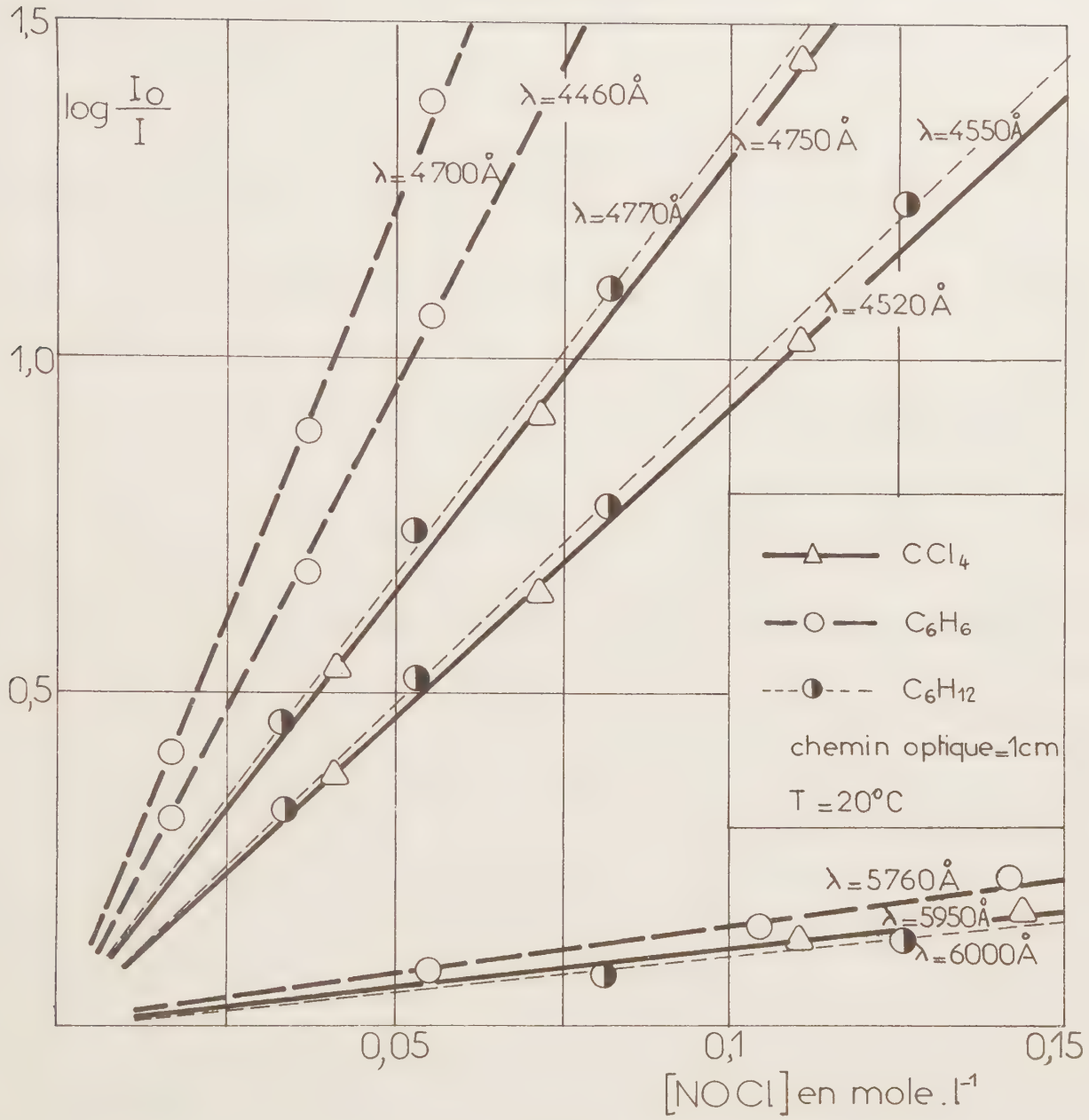


Fig.5.

COEFFICIENTS D'EXTINCTION MOLAIRE DE NOCl DANS DIFFERENTS SOLVANTS

b) Mesure de l'apparition d'oxime par dosage d'azote.

Le dosage est effectué par la méthode de KJELDAHL , sur la totalité de la solution irradiée, après avoir éliminé le chlorure de nitrosyle en excès par un balayage d'azote et réduit les dérivés chloronitrosés en oxime par le mélange zinc-acide acétique.

On atteint ainsi la quantité vraie d'oxime formée, indépendamment des pertes en chlorure de nitrosyle et des réactions secondaires.

C'est cette méthode qui a été la plus utilisée pour les mesures absolues.

3.2.2. Méthodes de mesure de l'intensité lumineuse absorbée.

Les techniques de mesure de l'intensité du rayonnement utilisé dans une réaction photochimique sont aussi variées que délicates.

Dans les méthodes absolues, elle est mesurée par comparaison avec une source de lumière, généralement une lampe à filament de carbone, étalonnée à partir du rayonnement du corps noir à la température de fusion du platine (2047°K). L'élément détecteur, constitué par une thermopile ou une cellule photoélectrique, doit réaliser l'intégration de l'énergie lumineuse reçue, à la fois dans le temps et pour toute la largeur du faisceau lumineux. Il faut donc définir des faisceaux lumineux de géométrie identique et autant que possible d'intensité comparable, limiter au maximum et savoir évaluer les pertes de lumière par réfraction, réflexion ou diffusion dans la cellule de mesure.

Par ailleurs, si l'on veut connaître le nombre de quanta absorbés par le système réactionnel, il faut opérer avec des sources de lumière monochromatique et de longueurs d'ondes voisines. De telles méthodes sont laborieuses et tout en nécessitant des montages optiques très spécialisés peuvent être la source de nombreuses erreurs. Dans le cas particulier de la nitrosation photochimique, le problème est rendu plus complexe encore par la nécessité d'opérer avec des faisceaux lumineux suffisamment intenses pour produire un effet mesurable, car le rendement quantique est faible.

.../...

Aussi est-il plus courant de recourir aux actinomètres chimiques c'est-à-dire à des réactions dont le rendement quantique a fait l'objet d'une détermination précise par la méthode absolue. On obtient le nombre d'einsteins absorbés en divisant le nombre de moles de réactif transformées par le rendement quantique. Malheureusement peu de systèmes photochimiques présentent les caractères requis pour constituer un bon actinomètre. En effet, il doit s'agir d'une réaction bien définie, sans réactions secondaires et dont le rendement quantique est insensible aux variations de longueur d'onde dans le domaine étudié ainsi qu'aux variations de température. D'autre part, la vitesse de réaction doit être proportionnelle à l'intensité lumineuse absorbée.

Un actinomètre peut être utilisé de deux façons différentes : Si la cellule actinométrique est plaçée de manière à intercepter le faisceau lumineux émergeant de la cellule réactionnelle proprement dite, on mesure l'intensité transmise I par cette dernière. En l'absence du réacteur on détermine l'intensité incidente I_o et la différence fournit l'intensité absorbée $I_a = I_o - I$. Il faut alors, non seulement que l'actinomètre absorbe toute la lumière incidente, mais aussi que le faisceau et les cellules possèdent une géométrie bien déterminée, pour éviter toute perte de lumière.

On retrouve ainsi un certain nombre des inconvénients des méthodes absolues. Par contre, si le système actinométrique possède la même densité optique que le mélange réactionnel à étudier (pour le même chemin optique), on peut mesurer directement le nombre d'einsteins absorbés en plaçant la solution actinométrique dans le réacteur ou dans une cellule identique à ce dernier et soumis au même rayonnement. L'opération s'en trouve très simplifiée car la géométrie du réacteur et celle du faisceau n'ont plus d'importance. Il suffit de reproduire les mêmes conditions d'éclairement et d'absorption.

C'est cette dernière technique que nous avons choisie et mise à l'épreuve avec l'actinomètre le plus classique qui utilise la décomposition photochimique de l'acide oxalique sensibilisée par les sels d'uranyle [29]

$$H_2 C_2 O_4 \xrightarrow{h\nu} CO + CO_2 + H_2 O$$

Il couvre le domaine de longueurs d'ondes 2 000 Å - 4 400 Å et son rendement quantique qui est de 0,49 à 3 660 Å varie assez peu dans l'intervalle. Bien que les spectres de l'ion uranyle et du chlorure de nitrosyle soient assez différents il est possible de réaliser une absorption identique pour une lumière sensiblement monochromatique, et même d'utiliser une bande de longueurs d'ondes plus large en travaillant à absorption totale.

Cependant, le domaine de longueurs d'ondes intéressant pour la nitrosation photochimique s'étend jusqu'au delà de 6 500 Å. La nécessité de posséder un outil de travail pratique, pour explorer tout ce domaine, nous a conduit à développer successivement deux techniques de mesure de l'intensité lumineuse absorbée par un réacteur de nitrosation.

a) Actinomètre à chlorure de nitrosyle

- Principe

La réaction mise en oeuvre est la dissociation photochimique en phase gazeuse du chlorure de nitrosyle en oxyde nitrique et chlore.

$$2\ NOCl \xrightleftharpoons[k_3]{h\nu . k_2} 2\ NO + Cl_2$$

Celle-ci présente, en effet, dans les conditions de la nitrosation photochimique, toutes les caractéristiques nécessaires pour constituer un bon actinomètre. En particulier, la vitesse de dissociation est proportionnelle à l'intensité lumineuse absorbée [30], le rendement quantique qui est égal à 2 est indépendant de la longueur d'onde dans l'intervalle 3 650 - 6 600 Å [31] et la réaction de dissociation thermique parasite peut-être considérée comme négligeable aux températures ordinaires: à 20° C, la constante de vitesse de dissociation thermique est $k_2 = 8{,}92.10^{-2}$ mole.$^{-1}$cm.^{3} s.$^{-1}$ [32], alors que la constante de recombinaison est voisine de $k_3 = 1{,}62.10^{7}$ mole.$^{-2}$ cm.^{6} s.$^{-1}$ [33] [34].

En outre, le fait que le réactif absorbant et vraisemblablement aussi l'acte primaire, soient les mêmes dans le système actinométrique et dans les réactions de nitrosation, permet d'atteindre directement le nombre d'einsteins efficaces, indépendamment de la longueur d'onde de la lumière incidente. Le spectre d'absorption du chlorure de nitrosyle pour la lumière visible, a en effet la même

forme en phase gazeuse qu'en solution dans la plupart des solvants (figure 2). Seuls les coefficients d'extinction différent, de sorte qu'il est possible de reproduire les mêmes conditions d'absorption dans le réacteur de nitrosation et dans la cellule actinométrique, à condition que ces derniers aient les mêmes caractéristiques géométriques, qu'ils soient soumis au même flux lumineux et que les concentrations en chlorure de nitrosyle soient ajustées convenablement.

- Détermination de l'intensité lumineuse absorbée.

La dissociation photochimique du chlorure de nitrosyle en phase gazeus s'accompagne d'une augmentation du nombre de molécules et par conséquent en système fermé, d'une augmentation de pression. Celle-ci est contrariée par la réaction inverse de recombinaison purement thermique. Il s'établit ainsi au bout d'u certain temps d'irradiation un équilibre instable, appelé équilibre photostationnaire [34], pour lequel la vitesse de dissociation est égale à la vitesse de recombinaison. L'enregistrement du phénomène fournit la courbe de la figure 6.

La vitesse de dissociation peut se mettre sous la forme

$$V_{ph} = - \frac{d[NOCl]}{dt} = \Phi \cdot \mathcal{J}_a$$

On peut l'atteindre au temps zéro de l'irradiation, puisque la vitesse de recombinaison est alors nulle, en prenant la pente de la courbe de dissociation. Cependant, cette méthode n'est pas précise et il est préférable d'utiliser les données de l'équilibre.

La recombinaison thermique du chlore et de l'oxyde nitrique est un exemple de réaction homogène du troisième ordre dont l'équation cinétique s'écri

$$V_{th} = \frac{d[NOCl]}{dt} = k_3 [NO]^2 . [Cl_2] - k_2 [NOCl]^2$$

Nous avons vu que k_2 était négligeable devant k_3. A l'équilibre on a donc :

$$\Phi \cdot \mathcal{J}_a = k_3 [NO]^2 . [Cl_2] \qquad (1)$$

L'équation de dissociation montre que l'augmentation du nombre de molécules du système est égale au nombre de molécules de chlore apparues. On peut donc calculer la concentration en chlore à l'équilibre en fonction de l'augmen-

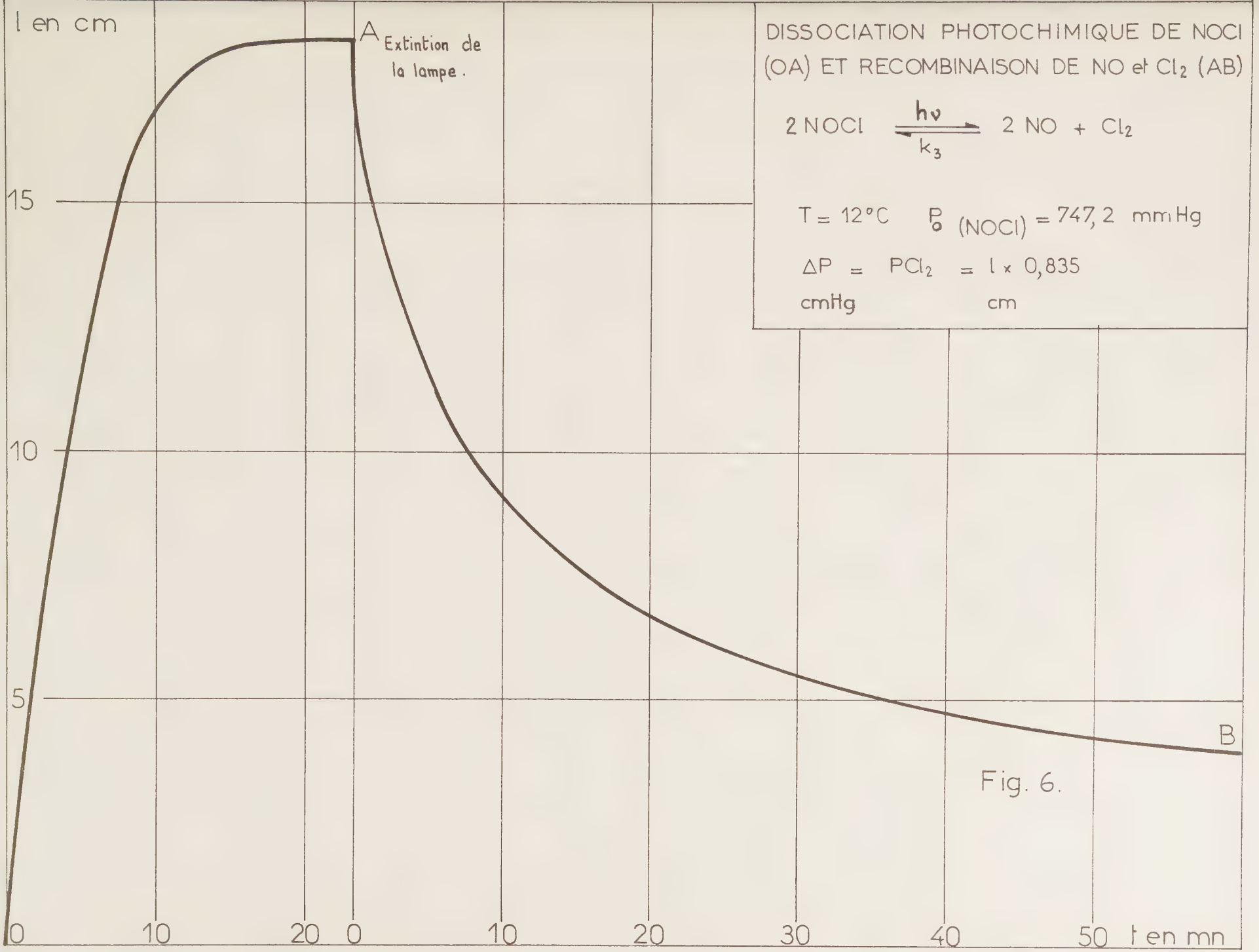

l en cm
A
Extintion de la lampe.
15
10
5
B
0
10
20
0
10
20
30
40
50
t en mn
DISSOCIATION PHOTOCHIMIQUE DE NOCl (OA) ET RECOMBINAISON DE NO et Cl2 (AB)
2 NOCl ⇌ 2 NO + Cl2 (hν, k3)
T = 12°C
P0 (NOCl) = 747,2 mm Hg
ΔP = PCl2 = l × 0,835
cmHg cm

Fig. 6.

tation de pression ΔP , à partir de l'équation des gaz parfaits :

$$\Delta P.V = \Delta n. RT = n_{Cl_2} . RT$$

$$\left[Cl_2\right] = \frac{\Delta P}{RT}$$

D'autre part $\left[NO\right] = 2 \left[Cl_2\right]$ soit $\left[NO\right] = \frac{2 \Delta P}{RT}$

En reportant ces valeurs dans l'équation (1) on a

$$\phi . \mathcal{J}_a = k_3 . \left[\frac{2\Delta P}{RT}\right]^2 . \frac{\Delta P}{RT}$$

Comme $\phi = 2$

$$\mathcal{J}_a = 2 k_3 \frac{\Delta P^3}{R^3 T^3} \qquad (2)$$

La constante k_3 est donnée dans la littérature [33] [34]. Cependant, bien que l'énergie d'activation de la réaction de recombinaison soit faible (ΔE = 4000 cal entre 0 et 50°C) [33], il est préférable de la déterminer dans la cellule de mesure même, car la réaction est catalysée par la paroi de la cellule et des traces d'impuretés comme le peroxyde d'azote [35].

On la détermine en exploitant, selon une cinétique d'ordre 3 la courbe de recombinaison thermique obtenue en éteignant la lampe. (figure 6)

Si a est la concentration en chlore au moment de l'extinction de la lampe, la concentration en oxyde nitrique est 2a.

D'autre part, la stœchiométrie de la réaction montre que, chaque fois qu'il disparaît une mole de chlore, deux moles d'oxyde nitrique sont consommées, cependant qu'il apparaît deux moles de chlorure de nitrosyle.

	$2\,NO$	+	Cl_2	⟶	$2\,NOCl$
t = o	2a		a		b
t	2a - 2x		a-x		b+2x

.../...

$$\frac{d\,[NOCl]}{dt} = 2\,\frac{dx}{dt} = k_3 \cdot (2a - 2x)^2 \cdot (a - x)^2$$

$$\frac{dx}{dt} = 2\,k_3 \cdot (a - x)^3$$

L'intégration donne

$$2\,k_3 \cdot t = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right] \qquad (3)$$

Pour vérifier que la réaction est bien globalement du troisième ord
il suffit de traçer la courbe $\frac{1}{(a-x)^2} = \frac{1}{[Cl_2]^2} = f(t)$. Les points doiven
s'aligner sur une droite dont la pente est égale à $4\,k_3$. $(mole^{-2} \cdot V^2 \cdot t^{-1})$. En fa
comme la variation de pression ΔP enregistrée est égale à la pression partie
du chlore, elle même proportionnelle à la concentration en chlore, on construit
directement la courbe $\frac{1}{(\Delta P)^2} = \frac{1}{P_{Cl_2}} = f(t)$ (figure 7). La constante
k_3 exprimée en $mole^{-2} \cdot V^2 \cdot t^{-1}$ se déduit de la pente s par l'expression :

$$k_3 = s \cdot \frac{R^2\,T^2}{4} \qquad (4)$$

En reportant dans (2) il vient :

$$\mathcal{J}_a = \frac{1}{2} \cdot s \cdot \frac{\Delta P^3}{RT} \qquad (5)$$

Unités : Si $\mathcal{J}_a$ en einsteins $l^{-1} \cdot mn^{-1}$
et ΔP en mm de mercure
s en $(mm\ Hg)^{-2} \cdot mn^{-1}$
R = 6,239 $mole^{-1} \cdot l \cdot (mm\ Hg) \cdot (°K)^{-1}$
T en °K

- <u>Réalisation</u>

Le schéma de l'appareillage est représenté sur la planche n° 3.
La description en est donnée dans la partie expérimentale.

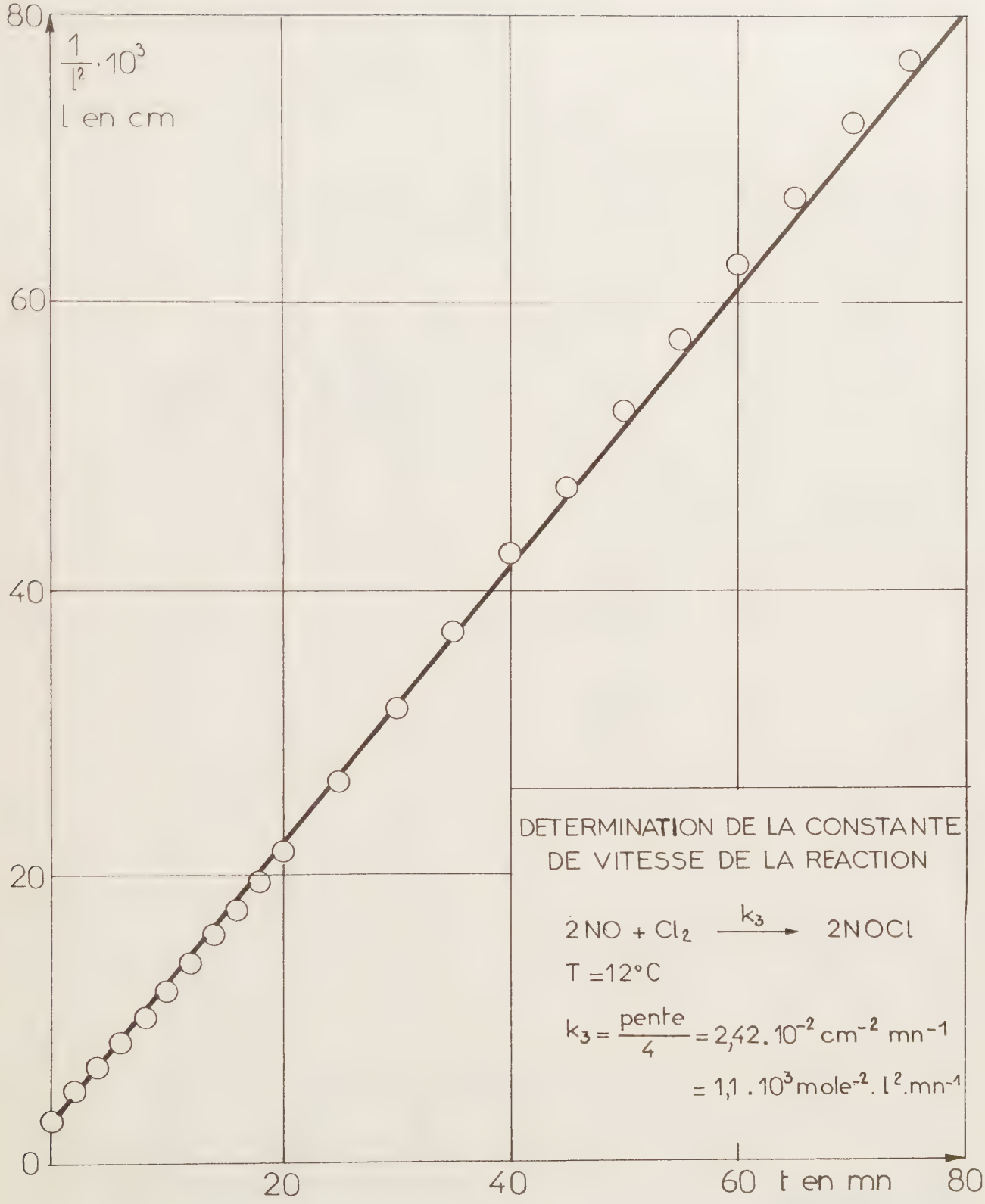
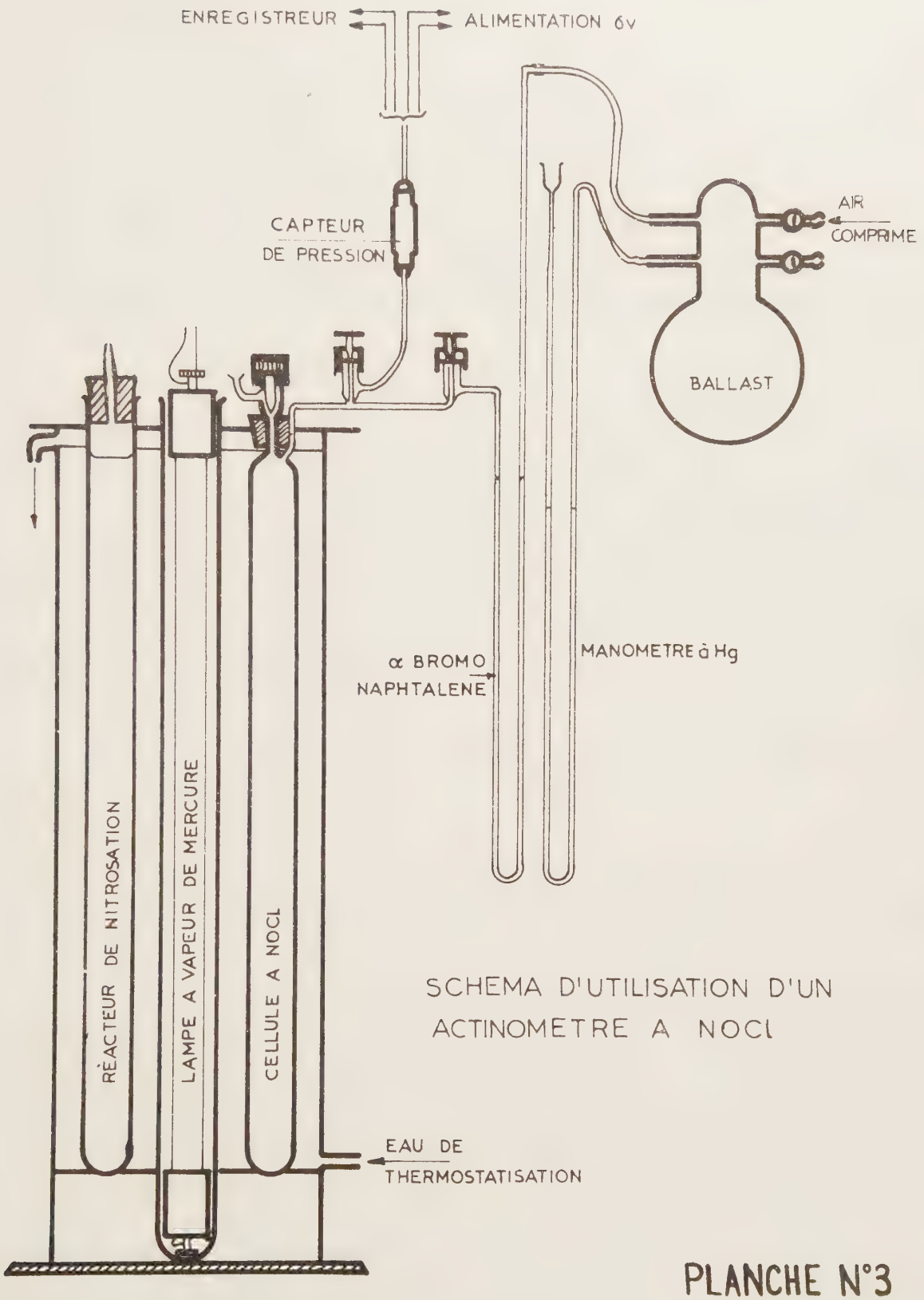

80
$\frac{1}{l^2} \cdot 10^3$
l en cm
60
40
20
0
20
40
60
t en mn
80
DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE VITESSE DE LA REACTION
$2NO + Cl_2 \xrightarrow{k_3} 2NOCl$
T = 12°C
$k_3 = \frac{\text{pente}}{4} = 2{,}42 . 10^{-2}\ cm^{-2}\ mn^{-1}$
$= 1{,}1 . 10^3\ mole^{-2} . l^2 . mn^{-1}$

Fig.7.



SCHEMA D'UTILISATION D'UN ACTINOMETRE A NOCl

PLANCHE N°3

- Utilisation

Cet actinométre est particulièrement utile dans le cas d'une lumière non monochromatique comme celle des lampes à vapeur de mercure haute pression couramment utilisées en nitrosation. Il permet de connaître le nombre d'einsteins réellement mis en oeuvre, indépendamment de la longueur d'onde et de déterminer ainsi un rendement quantique "pratique". Son utilisation nécessite cependant un certain nombre de corrections et de précautions qui sont rapportées dans la partie expérimentale sur un exemple précis afin de ne pas surcharger cet exposé.

Par ailleurs, en plaçant des manchons cylindriques en verre filtrant autour de la lampe ou en utilisant des solutions filtrantes comme liquide de thermostatisation on peut isoler des bandes de longueur d'onde permettant de travailler en lumière sensiblement monochromatique. Cependant, la détermination de la vitesse par les dosages décrits plus haut étant longue et laborieuse, nous avons mis au point une méthode plus pratique pour l'étude systématique, en lumière monochromatique des facteurs influents sur le rendement quantique. Cette dernière permet, après étalonnage, de mesurer à la fois l'intensité lumineuse absorbée et la vitesse de réaction.

b) Utilisation d'une méthode d'analyse thermique différentielle.

- Principe

L'absorption de la lumière par un réactif, ainsi que la réaction photochimique qui en résulte se manifestent par des phénomènes thermiques superposés.

On peut toutefois les dissocier en plaçant le réactif responsable de l'acte primaire en solution dans un solvant inerte. L'énergie lumineuse absorbée est alors intégralement transformée en chaleur puisque le système n'a pas la possibilité d'évoluer. La mesure de ce débit de chaleur permet, connaissant la longueur d'onde de la lumière, de calculer le nombre d'einsteins absorbés par unité de temps par le volume total de solution irradiée.

D'un autre côté, si le réactif absorbant est en présence du coréactif, l'acte primaire est suivi de processus exothermiques ou endothermiques qui modifient le débit de chaleur. Si la densité optique et le volume de la solution,

ainsi que les conditions d'éclairement sont les mêmes que précédemment, la différence entre les deux dégagements de chaleur est proportionnelle à la vitesse de réaction, le facteur de proportionnalité étant la variation d'enthalpie molaire de la réaction.

Pratiquement, on enregistre la différence de température qui s'établit sous l'action d'un rayonnement lumineux monochromatique entre deux réacteurs symétriques, uniformément agités et immergés dans un bain thermostaté. L'un d'eux R_R sert de réacteur de référence et contient le solvant non absorbant. L'autre R_E contient le même volume de l'échantillon absorbant à étudier.

- Mesure de l'intensité lumineuse absorbée.

Le réacteur R_E contient un volume bien déterminé d'une solution de chlorure de nitrosyle dans un solvant inerte (tétrachlorure de carbone, benzène). Si l'intensité de l'éclairement ne varie pas, le dégagement de chaleur par unité de temps est constant et s'exprime par :

$$\frac{dQ}{dt} = I_a \cdot E$$

I_a = Nombre d'einsteins absorbés par unité de temps.

$E = N.h\nu$ = énergie de l'einstein.

Une partie va servir à élever le niveau thermique du milieu :

$$\frac{dQ_1}{dt} = m_1 \cdot (C_p)_1 \cdot \frac{dT}{dt}$$

$m_1 \cdot (C_p)_1$ = valeur en eau du système

L'autre partie est dissipée à travers la paroi du réacteur suivant la loi de NEWTON bien vérifiée pour les faibles écarts de température :

$$\frac{dQ_2}{dt} = K_1 \cdot \Delta T_1$$

K_1 = Constante de refroidissement

ΔT_1 = différence de température entre le milieu absorbant et le bain.

On a donc l'équation (28) :

$$I_a \cdot E = m_1 \cdot (C_p)_1 \cdot \frac{dT}{dt} + K_1 \cdot \Delta T_1 \qquad (1)$$

Comme I_a est constante, il s'établit, au bout d'un certain temps, un équilibre thermique ($\frac{dT}{dt} = o$) qui se traduit sur la courbe d'enregistrement

.../...

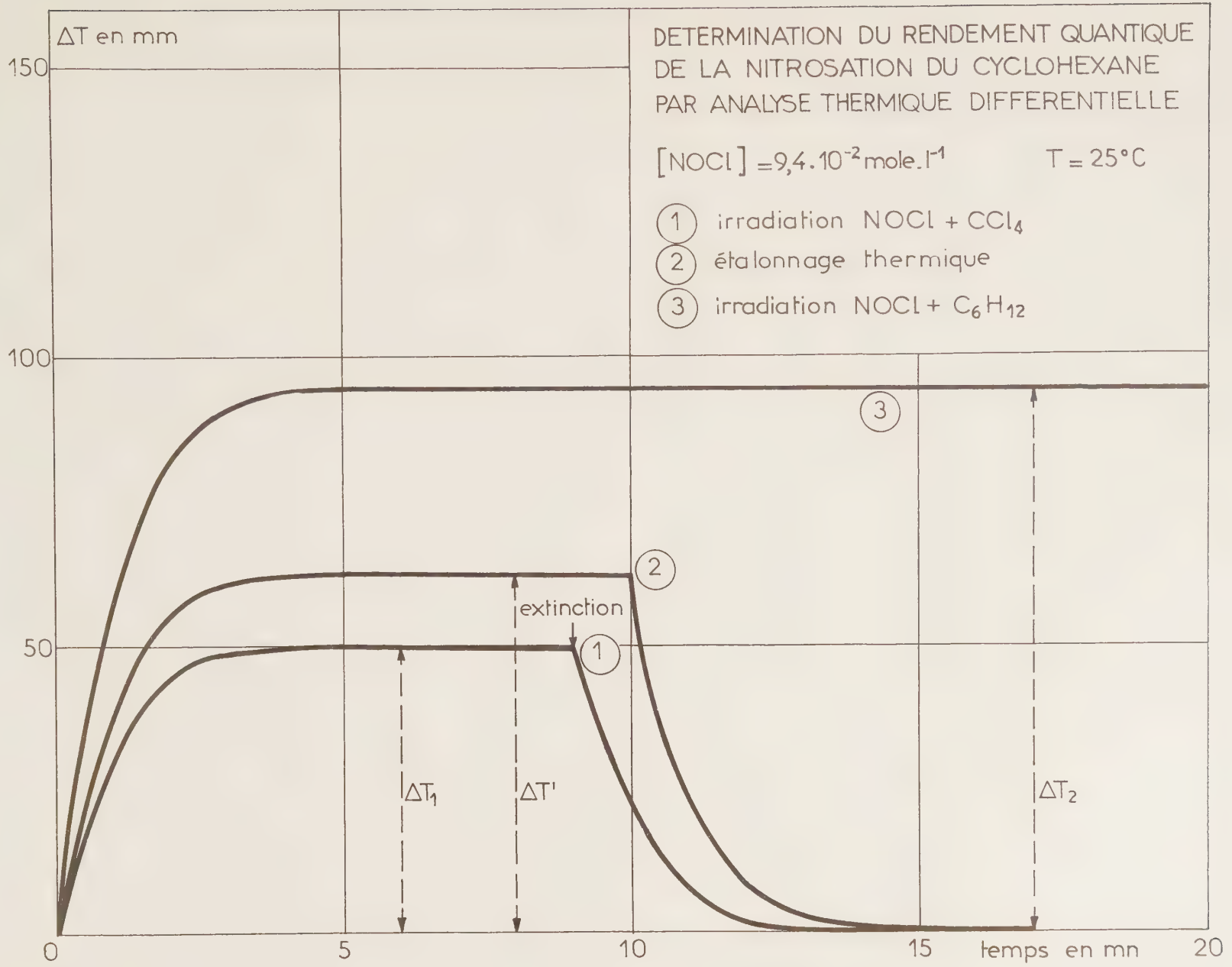

ΔT en mm
150
100
50
0
5
10
15
20
temps en mn
DETERMINATION DU RENDEMENT QUANTIQUE
DE LA NITROSATION DU CYCLOHEXANE
PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE
[NOCl] = 9,4.10⁻² mole.l⁻¹
T = 25°C
1 irradiation NOCl + CCl4
2 étalonnage thermique
3 irradiation NOCl + C6H12
extinction
ΔT1
ΔT'
ΔT2

Fig. 8.

par un palier. (figure 8). La vitesse de production des calories est alors égale à la vitesse de refroidissement.

$$I_a \cdot E = K_1 \cdot \Delta T_1$$

D'où : $$I_a = K_1 \cdot \frac{\Delta T_1}{E} \qquad (2)$$

La détermination de la constante de refroidissement K_1 s'effectue à l'obscurité et dans les mêmes conditions d'agitation, par l'intermédiaire d'une source de chaleur constante connue. Suivant le même processus on trouve :

$$K_1 = \frac{dQ'}{dt} \cdot \frac{1}{\Delta T'}$$

$\Delta T'$ = différence de température entre le milieu et le bain à l'équilibre.

- Mesure de la vitesse de réaction

Le réacteur R_E contient cette fois le même volume du mélange réactionnel chlorure de nitrosyle - hydrocarbure de même densité optique que la solution précédente. Si V est la vitesse de réaction en moles par unité de temps et pour l'ensemble du volume réactionnel et ΔHm la variation d'enthalpie rapportée à une mole, l'équation (1) s'écrit :

$$I_a \cdot E + V \cdot \Delta Hm = m_2 \cdot (Cp)_2 \cdot \frac{dT}{dt} + K_2 \cdot \Delta T_2$$

Nous avons vu que dans certaines conditions l'intensité lumineuse absorbée et la vitesse de réaction pouvaient être considérées comme constantes, tant que l'avancement n'était pas trop grand. Durant cet intervalle de temps le débit de chaleur est donc constant et l'on aboutit à un équilibre thermique comme précédemment (figure 8).

$$I_a \cdot E + V \cdot \Delta Hm = K_2 \cdot \Delta T_2$$

D'où

$$V = \frac{1}{\Delta Hm} \left(K_2 \cdot \Delta T_2 - K_1 \cdot \Delta T_1 \right) . \qquad (3)$$

.../...

La constante de refroidissement K_2 est déterminée par étalonnage comme K_1.

D'après (2) et (3) il vient $$\Phi = \frac{E}{\Delta Hm} \cdot \left[\frac{K_2 \cdot \Delta T_2}{K_1 \cdot \Delta T_1} - 1 \right]$$

- Réalisation

La mesure de très faibles écarts de température nécessite un dispositif de détection particulièrement sensible et, par conséquent, des précautions importantes dans sa mise en oeuvre. L'adoption d'un réacteur de référence permet en principe d'éliminer les perturbations dues aux variations de température du bain. On montre en effet que l'écart de température existant à un instant t entre les deux réacteurs est indépendant de la température du bain à condition que la valeur en eau et également la constante de refroidissement de ces derniers soient identiques.

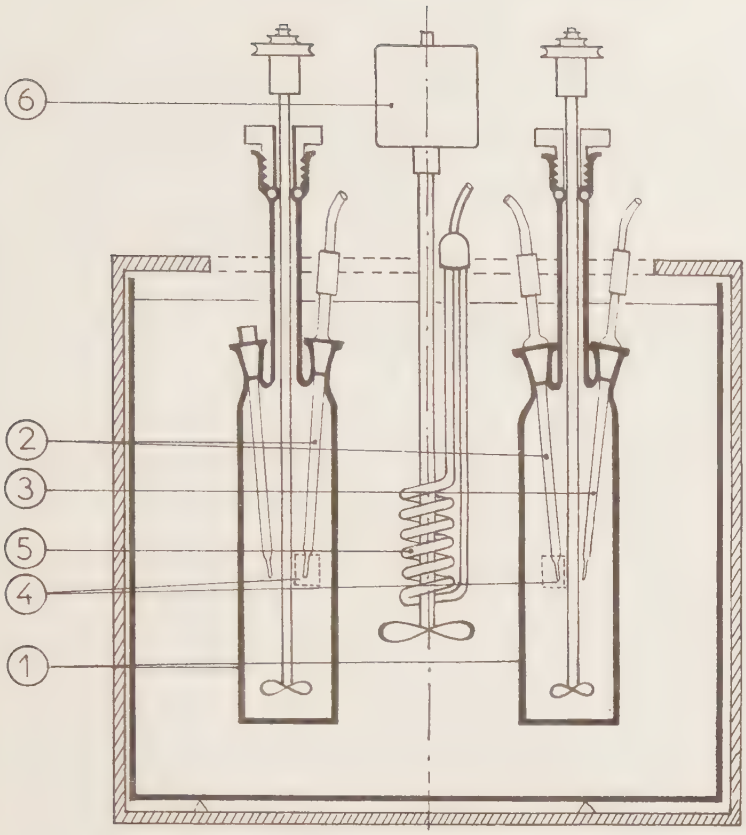
On s'est donc efforcé de réaliser des réacteurs aussi symétriques que possible : forme géométrique, épaisseur des parois, agitation .... Comme il est impossible d'obtenir une symétrie parfaite on a été amené à utiliser un bain thermostaté par un système de régulation continu à action proportionnelle de façon à éliminer les variations brutales de température, mêmes faibles, inévitables avec un système tout ou rien.

Le dispositif expérimental est schématisé sur la planche n° 4 et décrit en détail dans la partie expérimentale.

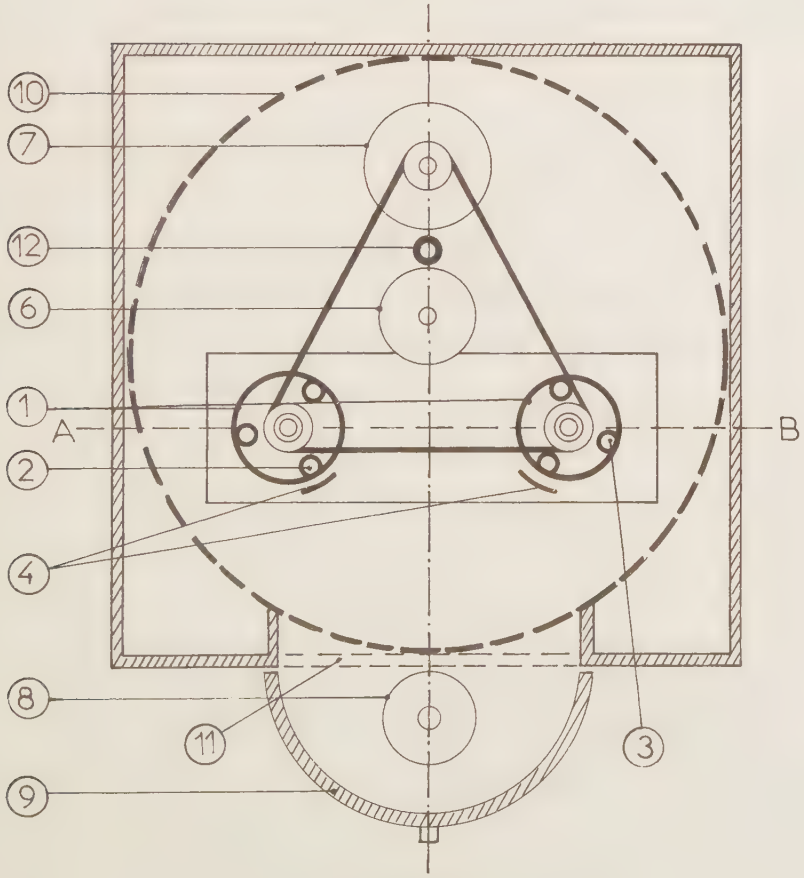
- Utilisation

La mesure absolue de la vitesse, donc du rendement quantique, nécessi la connaissance de la variation d'enthalpie molaire de la réaction. Dans le cas de la nitrosation photochimique, celle-ci n'est pas connue avec précision car le réacteur est le siège de plusieurs réactions consécutives : nitrosation, isomérisation, chlorhydratation de l'oxime, chloronitrosation. D'autre part, elle dépend dans une certaine mesure de l'énergie de liaison des hydrogènes à substituer et par conséquent est susceptible de varier d'un hydrocarbure à l'autre. Il faut donc mesurer la vitesse de réaction par l'une des méthodes chimique ou spectrophotométrique décrites précédemment.

/...



coupe AB



vue de dessus

① réacteurs

② sonde de mesure

③ sonde d'étalonnage

④ caches en papier d'aluminium

⑤ élément de chauffage

⑥ moteur d'agitation du bain

⑦ moteur d'agitation des réacteurs

⑧ lampe

⑨ réflecteur

⑩ cuve de verre

⑪ fenêtre

⑫ sonde de régulation proportionnelle

SCHEMA DE L'APPAREIL D'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

PLANCHE N° 4 .

Par contre, la méthode convient particulièrement pour l'étude des facteurs influençant le rendement quantique, dans le cas d'un hydrocarbure donné. Il suffit de déterminer les produits $\overline{\Phi}$. ΔHm où ΔHm est une constante.

3.2. Résultats et discussion.

3.2.1. Cas des alcanes et des cycloalcanes non substitués.

Les rendements quantiques rapportés ici (tableau II) ainsi que dans le paragraphe suivant "influence des substituants", ont été déterminés à partir d'hydrocarbures purs, la lumière étant celle d'une lampe à vapeur de mercure haute pression ($\overline{\lambda}$ = 4 500 Å).

Les densités optiques des solutions de chlorure de nitrosyle ainsi que le flux lumineux reçu par la cellule de mesure étant les mêmes dans tous les cas, les vitesses de réaction, mesurées par dosage spectrophotométrique du chlorure de nitrosyle, représentent la réactivité relative des différentes molécules.

L'intensité lumineuse absorbée ayant été déterminée à l'aide de l'actinomètre à chlorure de nitrosyle, les résultats sont présentés en valeur absolue, c'est-à-dire sous la forme de rendements quantiques. Le rendement quantique ainsi déterminé pour la nitrosation du cyclohexane a été confirmé par la méthode thermique différentielle : la vitesse de réaction était mesurée par dosage d'azote, et le calcul du nombre d'einsteins absorbés était effectué en considérant que la lumière émise par la lampe, de même répartition spectrale que la précédente, avait une longueur d'onde moyenne de 4 500 Å, ce qui ne saurait être très éloigné de la vérité.

La valeur trouvée, $\overline{\Phi}$ = 0,85 ± 0,05 qui constitue la moyenne de 12 essais montre de manière décisive que la nitrosation photochimique n'est pas une réaction en chaîne. Ce résultat n'apporte cependant pas la solution au problème de la forme sous laquelle le chlorure de nitrosyle réagit : on peut tout aussi bien concevoir une attaque radicalaire par le chlore atomique suivie d'une inhibition du radical cyclohexyle par l'oxyde nitrique, interdisant ainsi la

.../...

réaction de propagation, qu'une réaction par molécule activée. Dans l'un et l'autre cas, un rendement quantique inférieur à un, s'explique par la recombinaison des radicaux ou la désactivation de la molécule de chlorure de nitrosyle au cours de chocs bi- ou trimoléculaires très probables en phase liquide.

Le rendement quantique de la nitrosation photochimique des alcanes diminue lorsque la chaîne se raccourcit (tableau II) et est inférieur à celui de la nitrosation du cyclohexane. En dehors du fait souvent vérifié, que les hydrogènes portés par les carbones secondaires sont plus réactifs en série cyclanique qu'en série aliphatique [19], ce phénomène peut s'expliquer par l'intervention des groupes méthyliques terminaux non réactifs qui jouent un rôle de diluant inerte des positions réactives.

On constate sur la figure 9 où l'on a porté le rendement quantique en fonction de la concentration en positions réactives c'est-à-dire du rapport

$$\frac{\text{nombre de carbones secondaires}}{\text{nombre total de carbones}}$$

que cet effet est cependant inférieur à celui que laisserait prévoir une fonction linéaire de la dilution.

3.2.2. Influence des substituants

a) Groupes alkyles

L'introduction d'un groupe méthyle dans une chaîne ou sur un cycle saturé entraîne une diminution de la concentration en positions réactives ainsi que l'apparition des effets stériques mis en évidence dans l'étude de la sélectivité. Il est donc logique d'enregistrer une diminution du rendement quantique par rapport aux hydrocarbures non substitués (tableau III. Figure 9).

L'influence de l'encombrement est mis en évidence sur la figure 9 dans la série des méthyl-pentanes et plus particulièrement dans le cas du triméthyl -2, 2,4 pentane dont le rendement quantique est nettement plus faible que celui que laisse prévoir la fonction de dilution définie approximativement à partir des alcanes non substitués.

.../...

RENDEMENTS QUANTIQUES DE LA NITROSATION DE QUELQUES HYDROCARBURES ET DERIVES

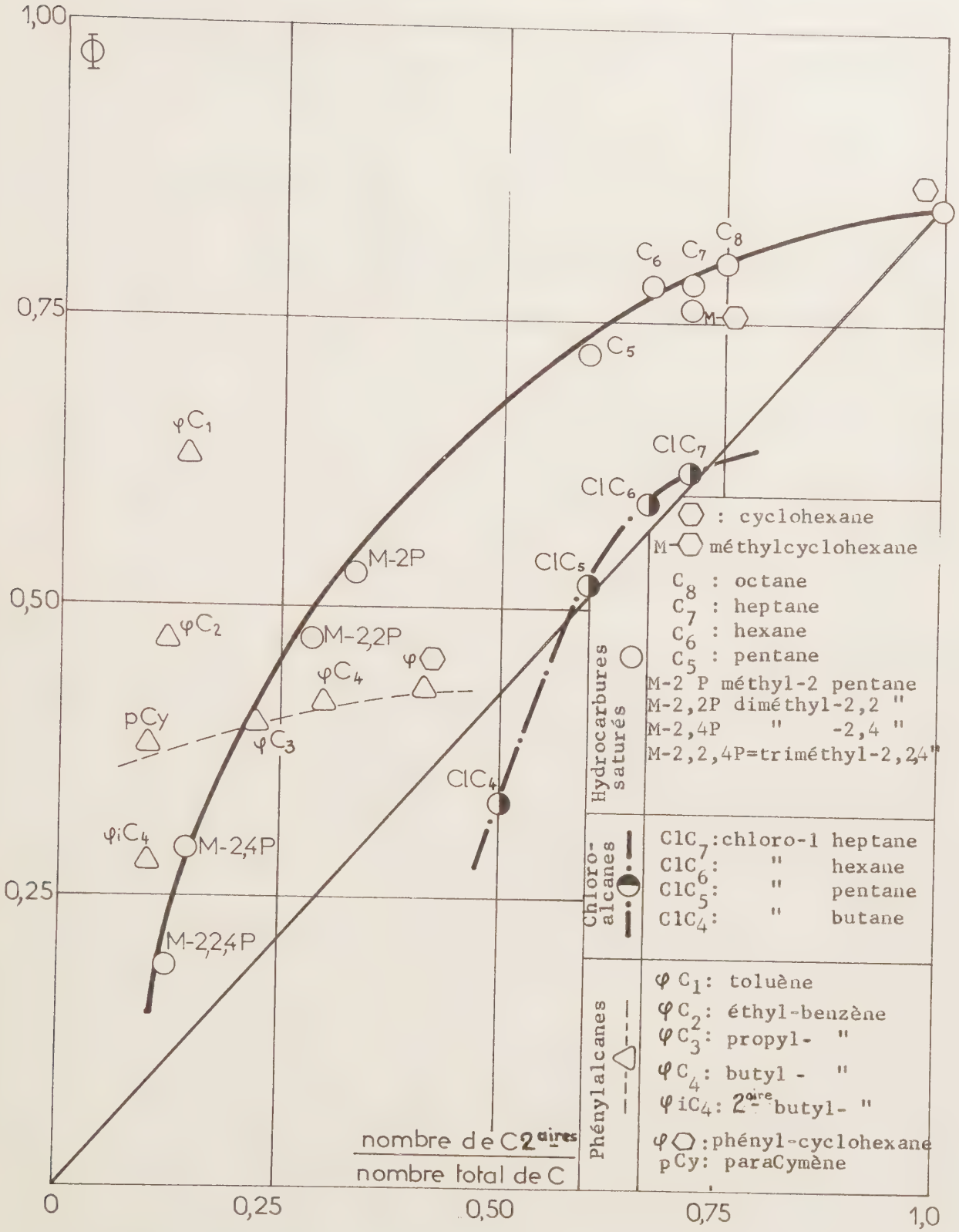


Fig. 9

Ceci s'explique par le fait que la molécule de chlorure de nitrosyle peut se désactiver lors de chocs avec les groupes isopropyle et tertiobutyle non réactifs.

b) groupe phényle

Les rendements quantiques de la nitrosation des phényl alcanes ainsi que du phényl cyclohexane, sont présentés dans le tableau IV, et sur le diagramme de la figure 9. L'influence du noyau benzènique se manifeste de plusieurs façons apparemment contradictoires.

C'est ainsi que la présence du groupe phényle dans le phényl cyclohexane entraîne une diminution très nette du rendement quantique par rapport à celui du cyclohexane, alors que dans la série éthyl benzène, propyl benzène, butyl benzène et phényl cyclohexane, le rendement quantique ne montre qu'une dépendance très faible vis à vis de la concentration en positions réactives.

Enfin, le toluène et le 2^{aire} butyl benzène réagissent avec des rendements quantiques anormaux, par rapport aux autres hydrocarbures aromatiques. Certes, la plus grande réactivité du premier par rapport au second peut s'expliquer par le fait que les hydrogènes portés par le groupe méthyle du toluène, sont plus mobiles que ceux attachés au carbone secondaire de le 2^{aire} butyl benzène, qui est situé en β du noyau aromatique. Mais alors, l'éthylbenzène et les autres phényl alcanes dont les hydrogènes portés par les carbones secondaires situés en α du noyau benzènique sont plus réactifs que ceux du toluène, devraient se nitroser avec un rendement quantique au moins aussi élevé que celui de ce dernier.

En fait, il ne semble pas que l'on puisse invoquer, tout au moins de manière exclusive, la mobilité des hydrogènes portés par le carbone situé en α du noyau benzènique, pour expliquer ces différences de réactivité. En effet, la facilité d'arrachement d'un hydrogène est liée à la possibilité de stabilisation du radical formé par résonnance et se manifeste donc principalement dans l'étape de propagation.

.../...

Or la nitrosation photochimique n'est pas une réaction en chaine. La vitesse de réaction est fonction de la vitesse d'excitation du chlorure de nitrosyle, c'est-à-dire du nombre de photons absorbés par unité de temps, et de la probabilité de réaction de la molécule activée. C'est donc en définitive à la facilité d'approche plus ou moins grande de l'hydrogène à substituer qu'il faut imputer les variations du rendement quantique. Celle-ci est beaucoup plus facile dans le toluène que dans le 2^{aire}-butyl benzène et même que dans l'éthylbenzène. Cette gêne stérique est d'autant plus sensible que la molécule de chlorure de nitrosyle excitée peut être complexée par le noyau benzènique comme il l'a été avancé dans le chapitre "sélectivité".
Le complexe réactionnel très encombrant favorise en effet les chocs improductifs entraînant la désactivation du chlorure de nitrosyle.

c) chlore

Les résultats présentés dans le tableau V montrent que la présence de l'atome de chlore en bout de chaîne dans les chloro -1 alcanes entraîne une importante diminution du rendement quantique par rapport aux hydrocarbures correspondants. Ces résultats ont été portés sur le diagramme de la figure 9 en fonction de la concentration en carbones secondaires. Il faut cependant noter que la concentration en positions réactives est en fait inférieure à cette dernière puisque seuls les deux carbones secondaires les plus éloignés du chlore réagissent.

L'influence du chlore sur le rendement quantique se manifeste le plus fortement dans le chloro -1 butane où tous les carbones secondaires sont affectés par l'effet inductif. Le réactif électrophile n' est attiré par aucune position et sa probabilité de désactivation est grande.

3.2.3. Influence de l'intensité lumineuse absorbée

Cette étude, ainsi que toutes les suivantes, ont été réalisées sur le cyclohexane par la méthode thermique différentielle. La lumière utilisée était celle d'une lampe à vapeur de mercure haute pression ; on a considéré pour le calcul du nombre d'einsteins absorbés une longueur d'onde moyenne de 4 500 Å.

L'intensité lumineuse absorbée s'exprime selon la loi de Beer par:

$$I_a = I_o \cdot (1 - 10^{-\varepsilon c l})$$

Dans un réacteur de géométrie bien déterminée, on peut donc la faire varier en modifiant l'intensité lumineuse I_o, du faisceau incident ou la concentration C en chlorure de nitrosyle. Les résultats de ces essais sont présentés sur la figure 10 où l'on a porté la vitesse de nitrosation en fonction de l'intensité lumineuse absorbée.

Les variations d'intensité lumineuse incidente sont obtenues en changeant la lampe de position. Les points représentatifs de la vitesse se placent approximativement sur une droite dont la pente est le rendement quantique de la nitrosation du cyclohexane. (figure 10_a).

Si l'on modifie la concentration en chlorure de nitrosyle pour un même faisceau lumineux incident, le rendement quantique est également indépendant de l'intensité lumineuse absorbée tout au moins pour les concentrations inférieures à 0,15 moles.l^{-1} (figure 10b).

Au delà on enregistre une augmentation de vitesse bien que l'intensité lumineuse absorbée ne varie pas puisque la totalité de la lumière incidente est absorbée. En réalité les phénomènes thermiques dûs aux réactions secondaires faussent complétement la mesure de la vitesse de réaction.

Le fait que la vitesse de nitrosation varie comme la première puissance de l'intensité lumineuse absorbée, n'est pas étonnant pour une réaction en phase liquide sans processus de propagation en chaîne. Il signifie notamment que le processus de désactivation implique l'intervention d'une seule forme active de la même espèce. Si cette désactivation se produisait lors de chocs triples mettant en jeu deux molécules activées de chlorure de nitrosyle, la vitesse varierait en effet avec la racine carrée de l'intensité lumineuse.

.../...

3.2.4. Influence de la longueur d'onde de la lumière.

Cette série d'essais a été réalisée à l'aide d'une lampe à vapeur de sodium (λ = 5 893 Å) et d'une lampe à vapeur de mercure haute pression équipée d'un filtre, isolant les raies 4 047 et 4 358 Å. Dans ce cernier cas le calcul du nombre d'einsteins absorbés a été effectué en considéran une lumière de longueur d'onde moyenne $\overline{\lambda}$ = 4 200 Å pour laquelle l'énergie de l'einstein est 67,91 kcal.

Les résultats exposés ici qui représentent la moyenne de cinq essais montrent que le rendement quantique de la nitrosation du cyclohexane di minue lorsque la longueur d'onde de la lumière augmente, c'est-à-dire lorsque celle-ci devient moins énergétique.

$\overline{\lambda}$ = 4 200 Å	Φ = 0,87 ± 0,05
λ = 5 893 Å	Φ = 0,68 ± 0,05

Il n'a pas été possible de déterminer si cette variation s'effectue de façon continue, ou s'il existe un seuil de longueur d'onde pour lequ le rendement quantique change brusquement ce qui correspondrait à un changemen de mécanisme. La technique opératoire utilisée ainsi que le faible rendement quantique nécessitent en effet la mise en oeuvre de faisceaux lumineux assez puissants qu'il est difficile d'obtenir en lumière monochromatique.

Il paraît cependant plus vraisemblable, en regard des résultats obtenus en sélectivité (section 2.2.4), d'envisager que dans le cas d'une lumière de courte longueur d'onde l'excédent d'énergie sur l'énergie de dissociation de la molécule de chlorure de nitrosyle imprime aux deux tronçons une énergie qui leur permet d'échapper à leur attraction mutuelle et à la sphère de molécules qui les entoure, diminuant ainsi la probabilité de désactivation. Ce phénomène a d'ailleurs été observé dans de nombreux cas, notamment en milieu solvant. (36)

.../...

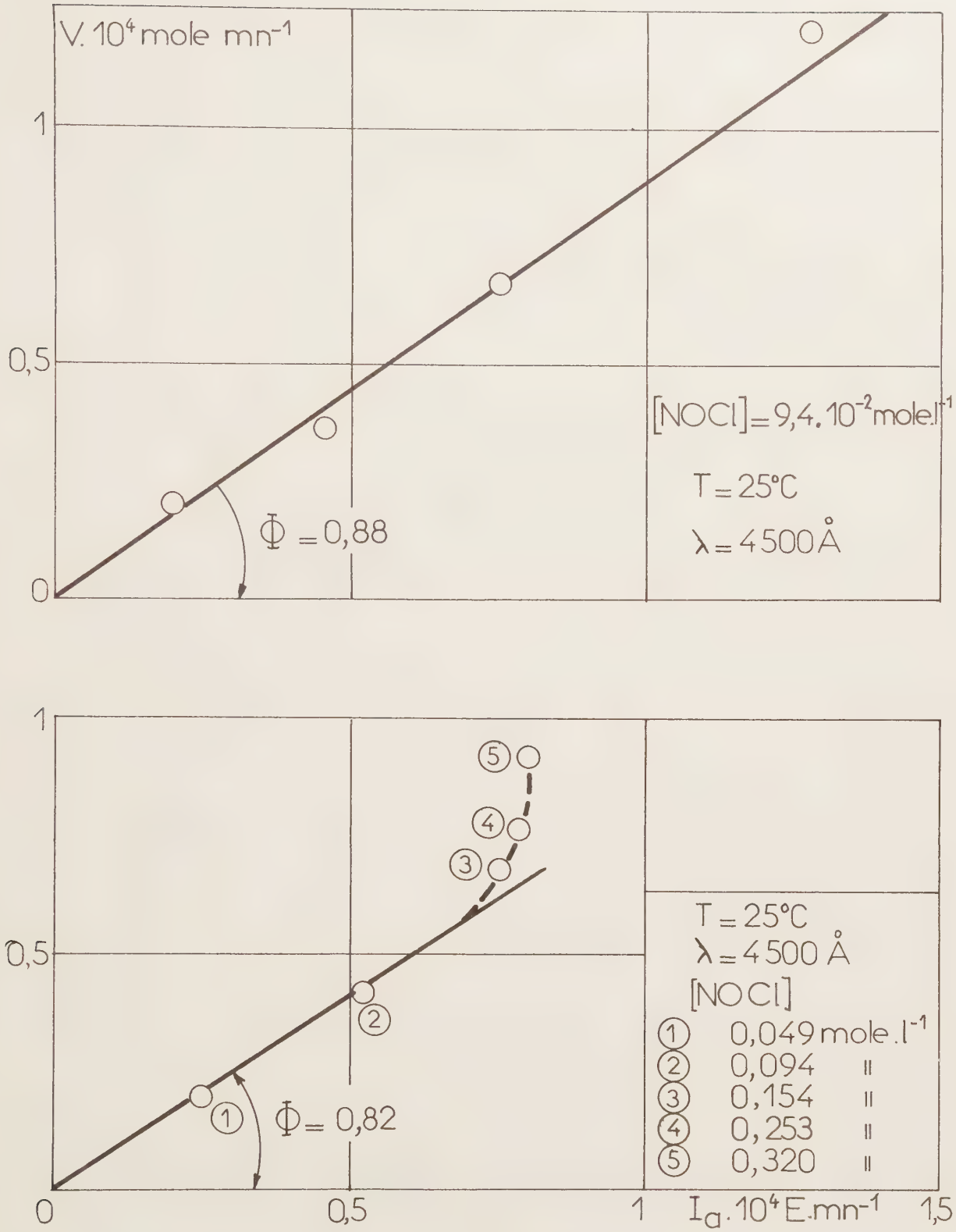


Fig.10

INFLUENCE DE L'INTENSITE LUMINEUSE ABSORBEE SUR LE RENDEMENT QUANTIQUE (C_6H_{12}+NOCl)

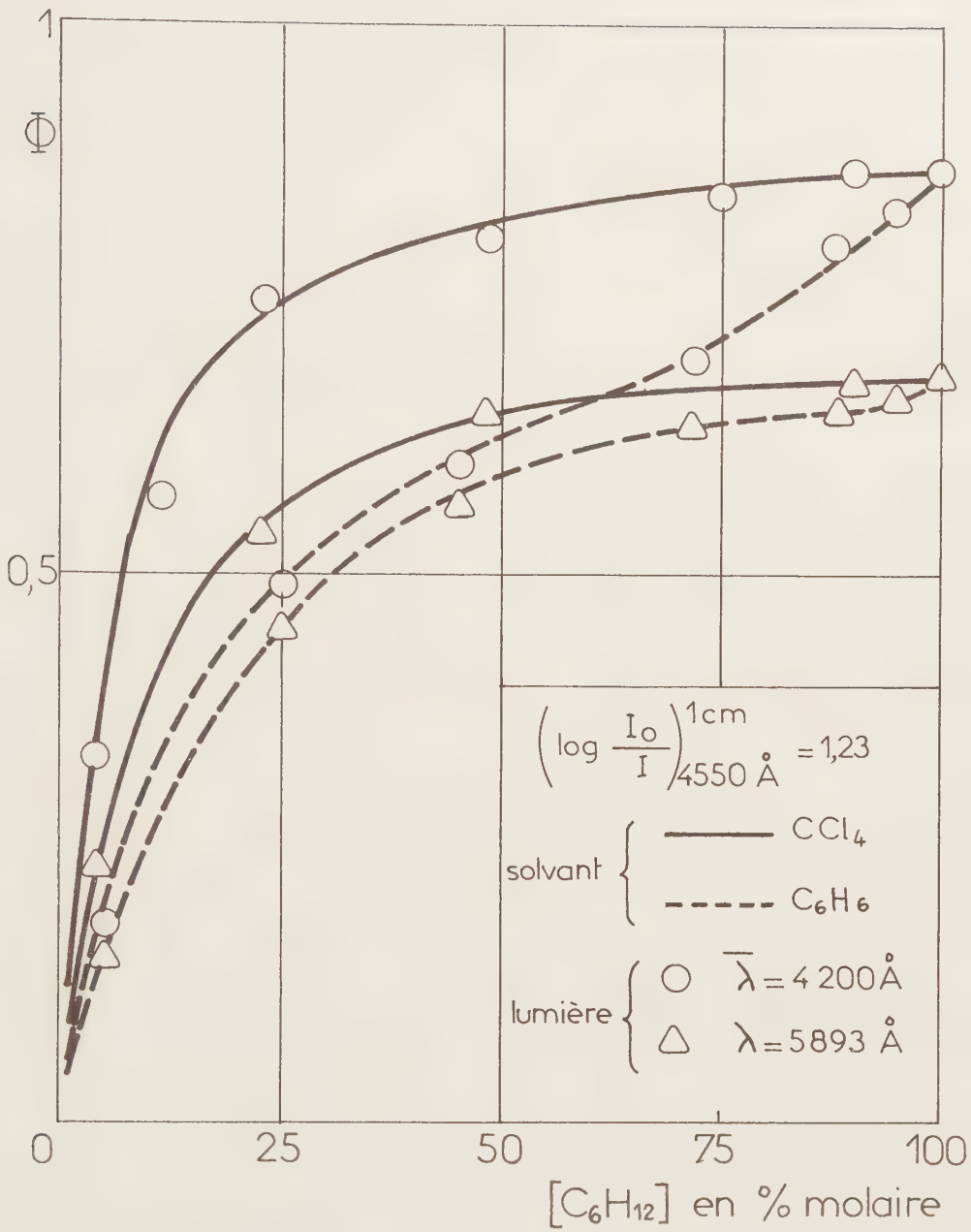


Fig.11.

INFLUENCE DES SOLVANTS SUR LE RENDEMENT QUANTIQUE DE LA NITROSATION DU CYCLOHEXANE

3.2.5. Influence des solvants

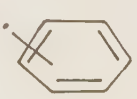
Deux solvants, le tétrachlorure de carbone et le benzène, dont on a déjà montré l'effet spécifique sur la sélectivité (section 2.2.3), ont été mis en oeuvre dans la nitrosation du cyclohexane en lumière sensiblement monochromatique de longueur d'onde $\overline{\lambda}$ = 4 200 Å et λ = 5 893 Å.

Les variations du rendement quantique en fonction de la dilution sont présentées sur la figure 11. On constate que dans tous les cas la diminution du rendement quantique est inférieure à celle que laisse prévoir une fonction linéaire de la dilution. Ce résultat est l'opposé de celui obtenu par PIECK et JUNGERS [37] dans la chloration du cyclohexane.

Bien que son explication reste malaisée, ce phénomène apporte une nouvelle preuve que la nitrosation photochimique n'est pas une réaction radicalaire ordinaire. Certes, il est normal que l'influence du solvant sur le rendement quantique soit plus sensible en chloration qu'en nitrosation puisque celui-ci intervient dans les processus de recombinaison radicalaire entraînant la rupture de la chaîne.

Cependant, l'effet devrait s'exercer dans le même sens en nitrosation puisque c'est le même processus qui entraîne la disparition des formes actives produites par l'acte primaire. On note également que le benzène entraîne une diminution du rendement quantique, avec la dilution, plus importante que le tétrachlorure de carbone, cette différence étant beaucoup plus accentuée pour les courtes longueurs d'ondes (λ = 4 200 Å) que pour les grandes (λ = 5 893 Å)

Ce phénomène peut être relié au fait déjà mis en évidence (section 2.2.4) que dans le cas d'une lumière assez énergétique l'attaque de l'hydrocarbure s'effectue partiellement par l'intermédiaire du radical chlore. En présence de benzène, celui-ci réagit à l'état de complexe moins réactif. Au contraire, à la lumière de la lampe à vapeur de sodium, le chlorure de nitrosyle réagit à l'état de molécule activée qui n'est pas complexée par le benzène ou qui donne un complexe plus réactif que le complexe



.../...

4. DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION

Les études développées précédemment avaient pour but d'analyser la réaction de nitrosation photochimique par le chlorure de nitrosyle afin d'en préciser le mécanisme. Les résultats obtenus, aussi bien dans le domaine de la sélectivité que dans celui du rendement quantique, apportent un certain nombre d'éléments nouveaux, qui sont, pour la plupart, incompatibles avec une attaque radicalaire de l'hydrocarbure par le chlore atomique. Ils suggèrent, au contraire, que le chlorure de nitrosyle réagit sous une forme prédissociée plus favorable à la manifestation d'effets stériques. Cette hypothèse a également été émise récemment par MÜLLER et Collaborateurs[20] [38] qui admettent un changement de mécanisme pour la longueur d'onde 5 300 Å : pour $\lambda < 5\,300$ Å, la forme active serait le radical chlore, alors que pour $\lambda > 5\,300$ Å ce serait une molécule de chlorure de nitrosyle activée.
A la lumière des faits expérimentaux recueillis au cours de ce travail, il semble cependant que, pour les longueurs d'ondes du visible et même du proche ultra-violet, le radical chlore ne soit pas la forme active prépondérante.

L'existence d'un état prédissocié dans les niveaux d'excitation de la molécule de chlorure de nitrosyle par la lumière, a fait l'objet de nombreuses controverses. Elle est avancée pour la première fois par KISTIAKOWSKY[31] dans le mécanisme de la dissociation photochimique du chlorure de nitrosyle en phase gazeuse pour lequel il propose deux éventualités :

$$\begin{aligned} NOCl + h\nu &\longrightarrow NO + Cl. \\ Cl. + NOCl &\longrightarrow NO + Cl_2 \end{aligned} \qquad \text{I}$$

$$\begin{aligned} NOCl + h\nu &\longrightarrow NOCl^* \\ NOCl^* + NOCl &\longrightarrow NO + Cl_2 \end{aligned} \qquad \text{II}$$

Bien que la présence d'azote dans le chlorure de nitrosyle n'influe pas sur le rendement quantique, ce qui plaide en faveur de la première hypothèse, il accorde la préférence à la seconde, en liaison avec les deux faits suivants :

- le spectre d'absorption du chlorure de nitrosyle présente une structure fine,

.../...

- les radiations de longueurs d'ondes supérieures à 6 400 Å sont efficaces, alors qu'elles ne sont théoriquement pas assez énergétiques pour rompre la liaison Cl — NO dont il estime l'énergie à 46,4 kcal.

Ces arguments ont été écartés ultérieurement. C'est ainsi qu'il est établi, à l'heure actuelle, que l'énergie de la liaison Cl — NO n'est pas de 46 kcal, mais de 38 kcal [39] [40]. Une lumière de longueur d'onde inférieure à 7 500Å peut donc être efficace. Par ailleurs, GOODEVE et KATZ[41] ainsi que NATANSON [42], tout en n'écartant pas catégoriquement la possibilité d'existence d'un état prédissocié, ont montré que la structure fine observée dans le spectre était due à des traces de bioxyde d'azote.

Plus récemment, BASCO et NORRISH[43] observent par photolyse éclair à des longueurs d'ondes inférieures à 2 600 Å que l'oxyde azotique obtenu est dans un état vibrationnel très excité. Ceci est en accord avec une production de NO excité, aussi bien directement dans l'acte primaire

$$NOCl + h\nu \longrightarrow Cl. + NO^*$$

que par l'intermédiaire d'un état excité triplet T_1

$$NOCl\ (S_o) + h\nu \longrightarrow NOCl\ (S_1) \qquad \text{Etat singlet}$$
$$NOCl\ (S_1) \longrightarrow NOCl\ (T_1) \qquad \text{Etat triplet}$$
$$NOCl\ (T_1) \longrightarrow Cl. + NO^*$$

Il est de toute façon très aléatoire de vouloir comparer les formes actives qui interviennent en phase gazeuse dans la dissociation du chlorure de nitrosyle et en phase liquide dans la réaction de nitrosation. Bien que l'acte primaire soit vraisemblablement le même, les processus de désactivation par "effet cage" ou par solvatation deviennent importants dans ce dernier cas. Ainsi ATWOOD et ROLLEFSON [44] qui ont mesuré le rendement quantique de la dissociation du chlorure de nitrosyle dans divers solvants, trouvent des valeurs variant entre 0,32 et 1 alors qu'il est de 2 en phase gazeuse. Il est donc probable qu'il existe dans le milieu des molécules de chlorure de nitrosyle dans des états excités très divers allant jusqu'à l'état de dissociation complète.

.../...

Plus le photon lumineux est énergétique, plus le niveau d'excitation moyen et la probabilité de réaction sont élevés.

Pour déterminer de façon non ambiguë si l'attaque de l'hydrocarbure s'effectue, même partiellement, par l'intermédiaire du radical chlore, on pourrait envisager d'introduire dans le milieu réactionnel, en même temps que le chlorure de nitrosyle, de l'oxyde nitrique marqué à l'azote 15 comme élément traceur. Si la réaction s'effectue exclusivement par l'intermédiaire d'une molécule de chlorure de nitrosyle activée, l'oxime obtenue ne devrait pas contenir d'azote 15. Par contre, si c'est le radical chlore qui arrache un atome d'hydrogène, le radical hydrocarboné formé pourrait réagir aussi bien avec l'oxyde nitrique marqué introduit, qu'avec celui non marqué provenant de la dissociation du chlorure de nitrosyle. L'oxime obtenue serait alors marquée.

Evidemment, il faudrait éviter un échange d'oxyde azotique entre $\overset{15}{NO}$ et $Cl\ \overset{14}{NO}$ à travers la réaction équilibrée de dissociation thermique ou photochimique

$$2\ Cl\ NO \underset{k_3}{\overset{h\nu\ .\ k_2}{\rightleftharpoons}} 2\ NO + Cl_2$$

La réaction thermique peut être facilement annulée en travaillant à basse température. Par contre, la réaction photochimique impossible à éviter et dont on connaît mal l'importance relative laissera toujours planer un doute sur la validité de l'expérimentation.

L'importance des effets d'orientation dans la réaction de nitrosation photochimique, soit par encombrements stériques, soit par effets inductif ou d'hyperconjugaison, constitue en définitive le principal argument en faveur d'un mécanisme par molécule activée. Pour mieux comprendre l'intervention de ces effets, il n'est pas inutile de remonter jusqu'à la structure de la molécule de chlorure de nitrosyle.

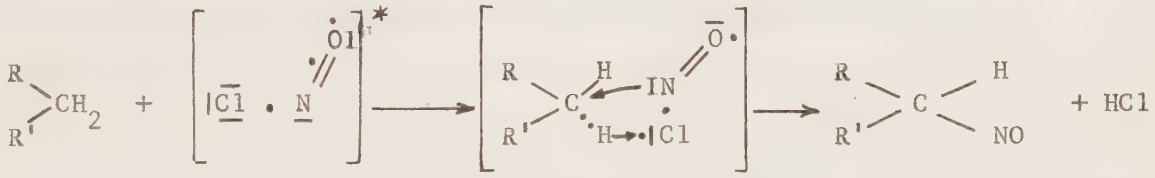
Les liaisons azote-oxygène et azote-chlore sont respectivement de 1,14 Å et 1,95 Å et font entr'elles un angle de 116° [45]. Le longueur anormale de la liason N-Cl (celle-ci est de 1,77 Å dans $Cl—NH_2$ et 1,79 Å dans $Cl—NO_2$) a suggéré à KETELAAR [45] que la molécule se présente comme un hybride de résonance entre la structure covalente normale I et la forme ionique $\overset{-}{Cl}\ \overset{+}{NO}$.

.../...

LINNETT[46] à la suite de travaux plus récents admet quela forme prédominante est la structure II qui met en évidence une polarisation partielle de la liaison N-Cl.

I II

A l'appui de ces hypothèses on peut citer la valeur élevée du moment dipolaire qui est de 2,19 D pour le chlorure de nitrosyle pur et de 1,83 D en solution dans le tétrachlorure de carbone[47], la différence entre les deux mesures étant vraisemblablement due à une association moléculaire entre le solvant et le chlorure de nitrosyle. On conçoit, dans ces conditions, que l'approche d'un hydrogène par la molécule de chlorure de nitrosyle activée, puisse être très gênée par les substituants. MÜLLER suggère ainsi un mécanisme à "quatre centres" que l'on peut schématiser en liaison avec la structure proposée par LINNETT de la façon suivante :



Dans l'éventualité d'une association entre le chlorure de nitrosyle et le solvant ou l'hydrocarbure lui-même, le rôle des effets stériques se trouve renforcé.

Cette possibilité d'association est confirmée par la déformation que présente le spectre de chlorure de nitrosyle dans différents solvants[48] : ainsi, dans le cas du benzène le maximum d'absorption normalement situé vers 6 000 Å est déplacé vers 5 750 Å (Figure 1). La polarisation de la liaison Cl — NO explique également la très grande sensibilité de la réaction de nitrosation aux effets polaires.

.../...

ANNEXE I

APPLICATIONS DE LA NITROSATION PHOTOCHIMIQUE

La nitrosation des hydrocarbures saturés a été présentée dans l'exposé précédent essentiellement sous son aspect théorique. Les diverses études, entreprises initialement dans le but de préciser le mécanisme réactionnel, conduisent cependant à des conclusions d'intérêt pratique et permettent de dégager quelques domaines d'application de cette réaction.

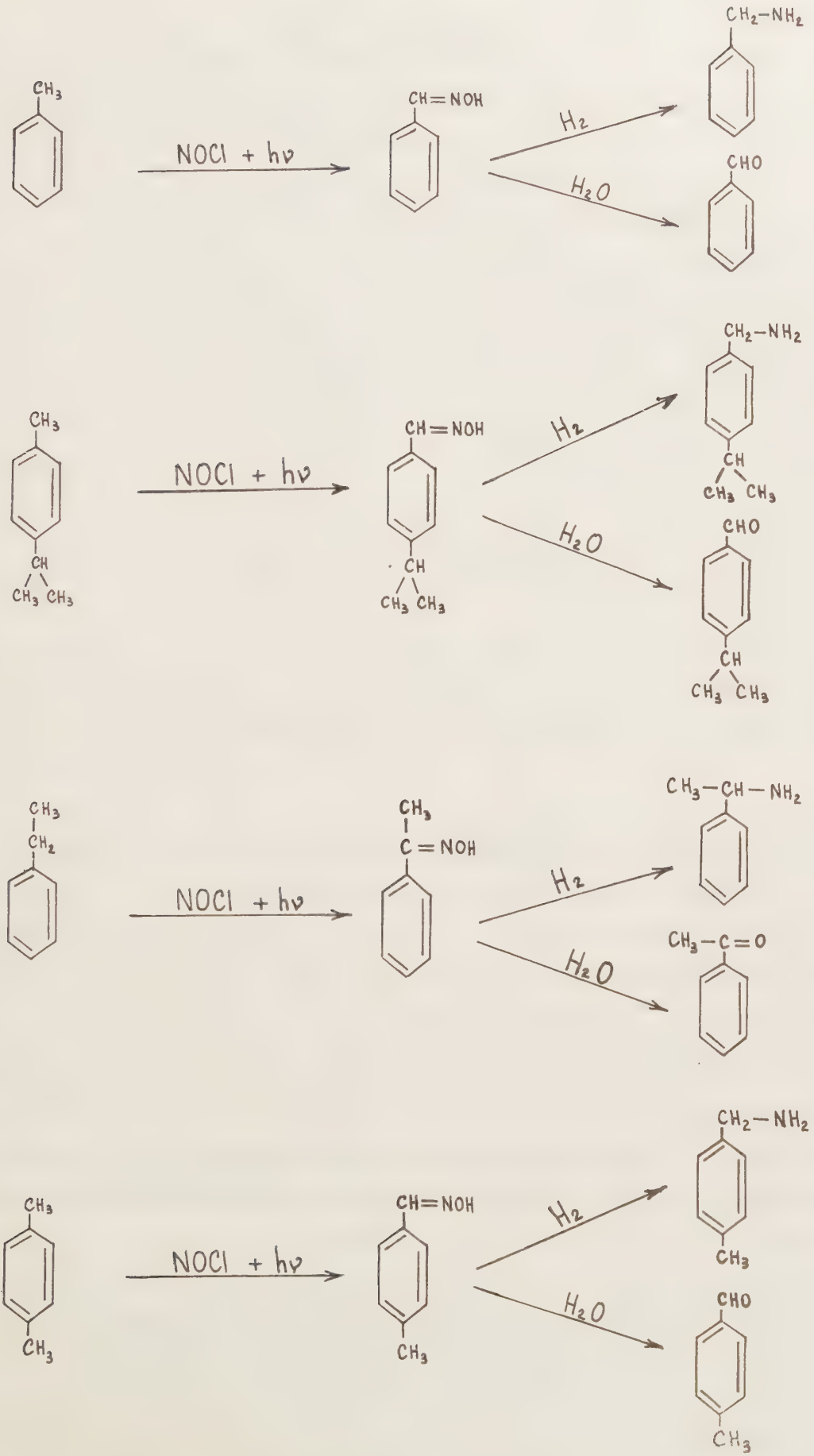
Ainsi, il a été établi que la nitrosation photochimique n'est pas une réaction en chaîne. Ce résultat est important pour le calcul d'une unité industrielle, notamment pour la fabrication des lactames par l'intermédiaire de la nitrosation des cyclanes, car il faut considérer la lumière comme un véritable réactif et non comme un simple agent d'initiation. Ceci suggère, afin de diminuer le prix de revient de la fabrication, d'utiliser la lumière solaire dont les radiations sont très largement absorbées par le chlorure de nitrosyle. A cet effet, nous avons déterminé à l'aide de l'actimomètre au chlorure de nitrosyle l'énergie lumineuse solaire directement utilisable en nitrosation photochimique. Celle-ci correspond, pour une journée bien ensoleillée et pour un réacteur de 3,8 cm. d'épaisseur, à 4,5 Einsteins. m^{-2}. $h.^{-1}$. (Concentration du chlorure de nitrosyle dans la cellule de mesure : $4,33. 10^{-2}$ $mole.l.^{-1}$).

Dans le cas du cyclohexane, on obtiendrait donc avec un ensoleillement moyen de 8 heures par jour et un réacteur de un hectare de surface, une production de cyclohexanone oxime de 15 000 tonnes par an.

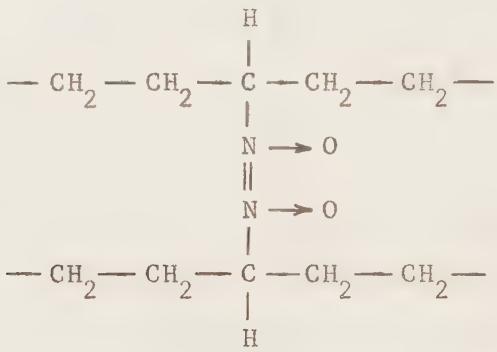
Par suite de sa très grande sélectivité, la nitrosation photochimique peut constituer également une intéressante voie d'accès, à partir d'hydrocarbures, certaines oximes dont la synthèse est longue ou difficile par d'autres voies. Des oximes, on peut ensuite passer facilement aux cétones ou aux aldéhydes correspondants par hydrolyse, ou encore aux amines par hydrogénation. Quelques exemples, parmi les plus intéressants sont présentés dans le tableau X ..

.../...

TABLEAU X


CH3
NOCl + hν
CH=NOH
H2
H2O
CH2–NH2
CHO
CH3
CH3
CH3
CH
CH3 CH3
CH=NOH
CH
CH3 CH3
H2
H2O
CH2–NH2
CH
CH3 CH3
CHO
CH
CH3 CH3
CH3
CH2
NOCl + hν
CH3
C=NOH
H2
H2O
CH3–CH–NH2
CH3–C=O
CH3
NOCl + hν
CH=NOH
CH3
H2
H2O
CH2–NH2
CH3
CHO
CH3

La nitrosation photochimique pourrait trouver une autre application dans le traitement des polyoléfines. Ainsi le polyéthylène irradié au contact d'une solution concentrée de chlorure de nitrosyle prend une belle coloration bleue[59]. On peut réaliser des impressions photographiques, en masquant par des caches certaines parties du polymère. La coloration bleue due à la formatic de dérivés nitrosés n'est cependant pas très stable dans le temps, par suite de l'isomérisation de ces derniers en oximes. En opérant en milieu homogène, sur un gel de polyéthylène dans le tétrachlorure de carbone dans lequel est dissout le chlorure de nitrosyle, on obtient, après évaporation du solvant, un polymère beaucoup plus élastique que le produit non traité. Il semble que l'on ait réalisé une réticulation du type :



Des résultats analogues sont obtenus avec le polybutène-1.

En outre, dans ce cas, la solution de polymère dans le tétrachlorure de carbone contenant quelques pour-cent de chlorure de nitrosyle, initialement très fluide, se transforme très rapidement à la lumière en un gel insolubl dans un excès de solvant et adhèrent au verre. En opérant avec un faisceau de lumière parallèle et en disposant des caches sur son trajet, seules les plages irradiées deviennent insolubles. Par lavage au tétrachlorure de carbone, on obtient ainsi une impression en relief du motif représenté par les caches. Les parties du support en verre, non protégées par le gel de polymère réticulé, peuvent ensuite être attaquées par l'acide fluorhydrique. Un procédé de photogravure[60] a été proposé sur ce principe.

.../...

ANNEXE II

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

1.1. Réacteur de photonitrosation - Schéma planche n° 1

Le corps du réacteur est constitué par deux cylindres concentriques en verre pyrex. Dans l'enveloppe intérieure est plongée une lampe à vapeur de mercure haute pression B type Philips HP 125 Watts dont le refroidissement est assuré par une circulation d'eau. Les réactifs entraînés par la pompe à joint rodé E circulent dans l'enveloppe extérieure A et dans le réfrigérant C. Le puit thermométrique H permet d'en contrôler la température. Le volume total du réacteur est d'environ 700 cm^3. La charge constituée par 650 cm^3 d'hydrocarbure ou d'un mélange hydrocarbure-solvant et de 50 cm^3 d'acide sulfurique à 80 % est introduite par le sommet du réfrigérant D qui sert également d'ouverture d'échappement pour l'acide chlorhydrique produit par la réaction. Elle est saturée au départ d'acide chlorhydrique par l'intermédiaire du robinet F utilisé ensuite pour l'injection en continu du chlorure de nitrosyle dont la concentration est contrôlée par la cellule photoélectrique étalonnée G. Le sulfate d'oxime décante dans la zone calme I et est soutiré en J.

Trois autres réacteurs du même type ont également été utilisés :

- réacteur de 2 litres équipé d'une lampe à vapeur de mercure haute pression Philips HOK 700 Watts.
- réacteur de 2 litres équipé d'une lampe à vapeur de sodium Philips SO 80 Watts.
- réacteur de 250 cm^3 équipé d'une lampe à vapeur de mercure basse pression Hanau PL 368-8 Watts.

Le réacteur pilote d'un volume de 50l et muni d'un brûleur à vapeur de mercure haute pression a été construit selon le même principe.

1.2. Appareillage de mesure du rendement quantique à l'aide de l'actinomètre à chlorure de nitrosyle. - Schéma planche n° 3.

.../...

Il est constitué d'une cuve de thermostatisation cylindrique dans l'axe de laquelle est disposée une lampe à vapeur de mercure haute pression de 700 Watts, protégée du contact de l'eau par un tube de verre. Sur une circonférence ayant pour centre cette dernière sont placés la cellule actinométrique et une série de tubes de verre servant de réacteurs de nitrosation.

La cellule actinométrique est constituée d'un tube de verre de 45 cm de long et 3 cm de diamètre contenant du chlorure de nitrosyle pur sous une pression bien déterminée, généralement voisine de la pression atmosphérique. Elle peu être mise en communication par l'intermédiaire d'un système de canalisations en verre de 1 mm de diamètre et de vannes à membranes de téflon :

- d'une part avec un capteur de pression CEC modèle 4326-0003 thermostaté et protégé de la corrosion par une colonne d' α brômonaptalène. Il permet d'enregistrer la variation de pression due à la dissociation du chlorure de nitrosyle

- d'autre part avec un manomètre de zéro qui permet d'étalonner le capteur et de contrôler la pression absolue dans le tube.

Les tubes réacteurs ont le même diamètre que la cellule actinométrique et contiennent un volume de réactif égal au volume de cette dernière soit 320 cm^3.

1.3. Appareil d'analyse thermique différentielle pour la détermination des rendements quantiques. - Schéma planche n° 4.

Les deux réacteurs, absolument identiques, sont constitués par un corps cylindrique de 11 cm de haut et 4,5 cm de diamètre. Chacun d'eux porte à sa partie supérieure, trois orifices rodés servant à l'introduction des réactifs, de sondes de mesure et d'étalonnage. La température y est uniformisée par des agitateurs tournants à joints torion, entraînés à la même vitesse par le même moteur. Tous deux sont immergés dans un bain thermostaté au 50ème de degré près par un système de régulation continu à action proportionnelle. L'adoption d'un réacteur de référence, ainsi que la parfaite symétrie réalisée entre les deux réacteurs permettent d'éliminer les pertubations dues aux faibles variations de température du bain.

Le dispositif de détection est constitué par deux sondes à filament de platine noyé dans du verre, d'une résistance de 50 Ω à 0° C, et montées en différentiel dans un pont de Wheatstone alimenté par une tension stabilisée de 2,5 Volts. Le signal de sortie est envoyé directement sur un enregistreur galvanométrique. Le système d'étalonnage comprend une résistance de platine de 50 Ω que l'on peut alimenter par une tension stabilisée réglable. Un milliampéremètre de précision permet de connaître l'intensité du courant et par conséquent de calculer la puissance dissipée dans la sonde.

La lampe équipée d'un réflecteur elliptique, est disposée à l'extérieur du bain, symétriquement par rapport aux deux réacteurs. Une fenêtre munie d'un écran escamotable permet le passage du faisceau lumineux. Par ailleurs, deux petits caches en papier d'aluminium, collés sur la paroi de ces derniers, protègent les sondes du rayonnement de la lampe, afin d'éviter un échauffement au niveau même des fils de platine.

2 - REACTIFS

2.1. Chlorure de nitrosyle

Le chlorure de nitrosyle utilisé au cours de ce travail provenait du commerce. Après une distillation soignée pour éliminer le chlore et le bioxyde d'azote il était stocké à l'abri de la lumière dans des bouteilles de verre munies de robinets à pointeau de téflon.

Dans les conditions ordinaires, le chlorure de nitrosyle est un gaz jaune orangé. Il se condense à -5,8° C sous une atmosphère en un liquide rouge brun et cristallise en paillettes orangées à -61,5° C.

2.2. Hydrocarbures

Tous les hydrocarbures étudiés provenaient du commerce et étaient purs à 99 %. L'oxygène dissout était éliminé avant utilisation par un barbotage d'azote.

.../...

2.3. Solvants

Le benzène était séché sur sodium et purgé à l'azote de même que le tétrachlorure de carbone pour éliminer l'oxygène dissout.

3 - PRODUITS DE REFERENCE POUR DOSAGE DES ISOMERES DE NITROSATION.

La plupart des cétones ou aldéhydes utilisés provenaient du commerce et étaient éventuellement purifiés par leurs dérivés cristallisés : combinaison bisulfitique, semicarbazone ou dinitro -2,4 phénylhydrazone.

Les cétones chlorées provenant de l'hydrolyse des mélanges d'oximes obtenues dans la nitrosation des chloro -1 alcanes ont été synthétisées selon des méthodes trouvées dans la littérature.

3.1. Synthèse de la chloro -1 heptanone -6.

On a utilisé la méthode de Wilt et Hill [49] qui est une amélioration de la méthode décrite initialement par Cairns et Englund [50]. Toutes deux font intervenir le réarrangement d'un hypochlorite d'alcool cycloaliphatique tertiaire

- Principe

- Préparation du méthyl -1 cyclohexanol [51]

Eb. 52 - 53° C sous 14 mm Hg

Rendement : 67 %

- Préparation de l'hypochlorite : on utilise la méthode de Greene [52]. Il n'est pas isolé.

- Réarrangement de l'hypochlorite : Il se fait par simple chauffage après traitement de la solution d'hypochlorite dans le tétrachlorure de carbone par le carbonate de potassium.

.../...

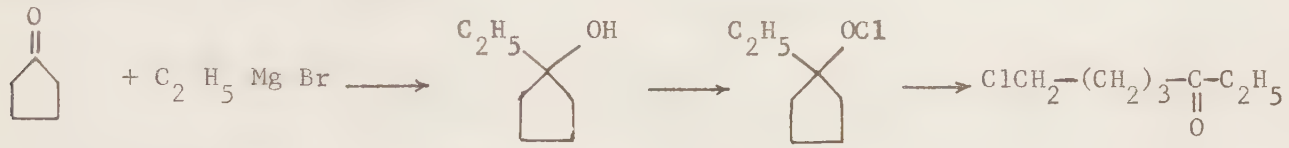
La chloro -1 heptanone -6 est isolée par distillation. Eb : 100-102°C sous 15 mm de mercure R^{dt} : 51 %.

Elle est purifiée en préparant sa combinaison bisulfitique qui est lavée à l'éther et décomposée par une solution chaude de bicarbonate de sodium.

Dinitro-2,4 phényl hydrazone F : 94-95° C

3.2. Synthèse de la chloro -1 heptanone -5

La méthode précédente a été étendue en partant du bromure d'éthyl-magnésium et de la cyclopentanone.



- Préparation de l'éthyl -1 cyclopentanol : comme précédemment

Eb = 59-60°C sous 15 mm de mercure, n_D^{22} = 1,4535

Rendement = 62 %

- Préparation de l'hypochlorite : comme précédemment.

- Réarrangement de l'hypochlorite. La chloro -1 heptanone -5 est obtenue par distillation.

Eb = 104°C sous 16 mm de mercure, R^{dt} = 57 %

Semicarbazone F : 117° C

3.3. Synthèse de la chloro -1 hexanone -5

La même méthode est appliquée en partant d'iodure de méthyl-magnésium et de cyclopentanone.

- Principe

- Synthèse du méthyl -1 cyclopentanol (51)

Eb = 54 - 55° C sous 25 mm Hg

R^{dt} = 62,5 %

- Préparation de l'hypochlorite : comme précédemment

- Réarrangement de l'hypochlorite.

La chloro -1 hexanone -5 est extraite par sa combinaison bisulfitique et distillée.

R^{dt} = 48 % Eb = 54°C sous 2,5 mm de mercure.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F: 78° C - 79° C

Semicarbazone : F: 131° C

3.4. Synthèse de la chloro -1 hexanone -4.

- Principe : On utilise la méthode décrite par Boosere (53) qui fait réagir le bromure d'éthylmagnésium sur le chloro -4 butyronitrile. Ce dernier provient du commerce.

$$Cl\,CH_2-(CH_2)_2-C\equiv N + Br\,C_2H_5\,Mg \xrightarrow{\text{éther}} Cl\,CH_2-(CH_2)_2-\underset{\underset{N-MgBr}{\|}}{C}-C_2H_5$$

$$Cl\,CH_2-(CH_2)_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_2H_5 \xleftarrow{H_2O}$$

- Résultat : La chloro -1 hexanone -4 est isolée par distillation

Eb : 57 - 58°C sous 4 mm de mercure

R^{dt} = 43 %

Semicarbazone : F : 99°C

3.5. Synthèse de la chloro -1 pentanone -4

- Principe.

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CO_2C_2H_5 + CH_2-CH_2 \xrightarrow[0°\,C]{NaOH} CH_3-C(=O)-CH(-CH_2-CH_2)-O-C(=O)$$

$$\xrightarrow{HCl} ClCH_2-(CH_2)_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + CO_2$$

- Préparation de l' α acétylbutyrolactone

On utilise la méthode décrite par Johnson (54)

R^{dt} = 45 % Eb : 103 - 105°C sous 4 mm de mercure

- Préparation de la chloro -1 pentanone -4

Elle est décrite par Cannon, Ellis et Leal (55)

R^{dt} = 78 % Eb : 59-60° C sous 10 mm de mercure.

Dinitro -2,4 phénylhydrazone : F : 127°C

Semicarbazone : F : 95°C

3.6. Synthèse de la chloro -1 butanone -3

- principe (56)

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_2H_5 + HCl + H_2O + Cl_2 \xrightarrow{0°C} ClCH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

- Résultat : La chloro -1 butanone -3 est isolée par distillation

Eb : 47° C sous 15 mm de mercure - R^{dt} = 56 %

Dinitro -2,4 phénylhydrazone : F : 120-121°C

Remarque : Il est à noter que la nitrosation photochimique des chloro -1 alcanes suivie d'une hydrolyse des oximes chlorées formées, constitue, compte-tenu de sa sélectivité, une intéressante voie d'accès à ces diverses cétones chlorées.

4 - IDENTIFICATION ET DOSAGE DES PRODUITS DE NITROSATION

4.1. Hydrolyse des oximes.

Elle peut être effectuée directement sur la solution sulfurique d'oximes, par chauffage après addition d'eau.

.../...

Dans la plupart des cas, la solution sulfurique est neutralisée à 0°C avec de l'ammoniaque. Les oximes sont alors filtrées ou extraites à l'éther puis hydrolysées par chauffage en milieu chlorhydrique 6N. Les aldéhydes ou les cétones sont isolés par entraînement à la vapeur d'eau puis extraction à l'éther et séchés sur sulfate de magnésium.

Dans le cas d'oximes fragiles on a utilisé la méthode de De Puy et Ponder [57] selon laquelle 1g d'oxime est traité par 30 volumes d'un mélange constitué de 9 parties d'acide lévullique et 1 partie d'acide chlorhydrique N. Il y a échange de la fonction oxime selon la réaction :

$$R-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-R' + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-COOH \xrightleftharpoons{HCl} CH_3-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-COOH + R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'$$

l'équilibre étant déplacé vers la droite par un excès d'acide lévullique.

4.2. Identification et dosage des aldéhydes et cétones.

4.2.1. Détail des analyses par chromatographie en phase gazeuse.

Le gaz porteur est l'hélium. La phase stationnaire déposée sur brique pilée est contenue dans des colonnes de 2 mm de diamètre. Le système de détection est à catharomètres. Les détails sont présentés dans le tableau XI.

4.2.2. Analyse par spectrophotométrie infra rouge du mélange de pentanones -2 et 3.

On a utilisé les bandes d'absorption situées à 12,3 et 13,8μ que présentent respectivement la diéthylcétone et la méthyl, propyl, cétone. Le dosage et l'étalonnage étaient effectués selon la méthode de la "ligne de base" de Wright

5 - EXEMPLES DE DETERMINATIONS D'UN RENDEMENT QUANTIQUE.

Les deux exemples décrits ici se rapportent au cyclohexane. Pour les autres hydrocarbures on a utilisé les mêmes méthodes ou opéré par comparaison avec le cyclohexane.

TABLEAU XI

Produits	Phase stationnaire	Longueur de colonne en m	Température en °C	Pression à l'entrée en g/cm^2
Butanone	Carbowax 4000	4	80	500
Hexanones	" "	4	101	510
Heptanones	Polyéthylène glycol	4	95	500
		4	100	380
Octanones	Polyéthylène glycol	4	100	450
Méthyl -2 pentanone	Penta érytrite	4	90	480
Diméthyl -2-2 pentanone	" "	4	90	480
Diméthyl -2-4 pentanone	Silicone	4	120	500
Triméthyl-2-2-4 pentanone	Silicone	4	125	550
Acétophénone	Carbowax 4000	4	170	800
Benzaldéhyde	" "	4	130	550
Para-isopropyl benzaldéhyde	Erytrite	2	125	600
o, m, p-méthyl benzaldéhydes	Erytrite	2	120	600
Phényl -1 propanones	"	2	120	500
Phényl -1 butanones	"	2	122	500
Phényl -2 butanones	"	2	122	500
Chloro -1 butanones	Penta érytrite	4	115	450
Chloro -1 pentanones	" "	4	104	480
	Carbowax 4000	4	162	800
Chloro -1 hexanones	Carbowax 4000	4	174	830
Chloro -1 heptanones	" "	4	183	800

5.1. Utilisation de l'actinomètre à chlorure de nitrosyle

5.1.1. Détermination de l'intensité lumineuse absorbée.

La cellule actinométrique est remplie de chlorure de nitrosyle pur par purges sous vide et injections successives. La pression initiale est de 747,2 mm de mercure à 12°C, soit $C_{NOCl} = 4{,}16.\ 10^{-2}$ mole.l^{-1}.

La lampe, préalablement mise en régime à l'extérieur de la cuve, est introduite dans son logement. On enregistre la courbe de variation de pression présentée sur la figure 6. A l'équilibre photostationnaire on a :

$$\Delta P = P_{Cl_2} = 1.\ 0{,}835 = 18{,}2\ .\ 0{,}835 \text{ cm de Hg}$$

On a apporté à cette valeur de ΔP une correction estimée à 1,2.0,835c de Hg pour éliminer l'effet Budde. Celle-ci correspond sur la courbe de la figure à l'augmentation ou à la diminution brutale de pression enregistrées respectivement au moment de l'allumage ou de l'extinction de la lampe.

La variation de pression prise en considération pour le calcul de l'intensité lumineuse absorbée est donc : $\Delta P = (18{,}2 - 1{,}2)\ 0{,}835 = 14{,}2$ cm de Hg.

La constante de vitesse de la réaction de recombinaison est déterminée par la pente de la droite de la figure 7 : $S = 1{,}391\ .\ 10^{-3}$ (cm Hg)$^{-2}$. mn^{-1}

soit $k_3 = 1{,}1\ .\ 10^{-3}$ mole^{-2} . l^2 . mn^{-1}

En reportant les valeurs de ΔP et S dans l'équation (5) (section 3.2.2. a), il vient :

$$J_a = 1{,}12\ .\ 10^{-3}\ E.\ l^{-1}\ .\ mn^{-1}$$

Remarques : A l'équilibre, la concentration en chlorure de nitrosyle est inférieure à ce qu'elle était au début de l'irradiation puisqu'il y a eu dissociation. On peut la calculer à partir de l'augmentation de pression ΔP . En effet, d'après la stoechiométrie de l'équation de dissociation :

.../...

$$[Cl\ NO]_e = [Cl\ NO]_o - [NO]_e$$

Or $[NO]_e = 2\frac{\Delta P}{RT} = 1,6 .10^{-2}$ mole.l^{-1}

D'où $[Cl\ NO]_e = (4,16 - 1,6) .10^{-2} = 2,56. 10^{-2}$ mole . l^{-1}

C'est la densité optique correspondant à cette concentration du chlorure de nitrosyle en phase gazeuse, qui doit être prise en considération pour ajuster la concentration des solutions de chlorure de nitrosyle dans le cyclohexane.

On a admis par ailleurs que le chlore et l'oxyde azotique provenant de la dissociation du chlorure de nitrosyle, ne perturbaient pas l'absorption de la lumière par ce dernier. Cette approximation est partiellement justifiée par le fait que la concentration en chlore qui est l'élément le plus absorbant, demeure faible. D'autre part, la lumière ultra-violette qui pourrait être la plus gênante est presque totalement absorbée par les parois en verre pyrex de la cellule actinométrique et de la jaquette de refroidissement de la lampe.

5.1.2. Détermination de la vitesse de nitrosation du cyclohexane.

Le cyclohexane soigneusement purgé par un barbotage d'azote, est saturé d'acide chlorhydrique anhydre, puis chargé de chlorure de nitrosyle jusqu'à la concentration désirée, mesurée par spectrophotométrie. Le tube réacteur contenant un volume de solution égal à celui de la cellule actinométrique est placé dans son logement et soumis au rayonnement de la lampe préalablement mise en régime.

Après la période d'irradiation, une prise d'essai de la solution est agitée en présence d'anhydride phosphorique pour éliminer le léger trouble dû au chlorhydrate de cyclohexanone-oxime. Le chlorure de nitrosyle est alors dosé par spectrophotométrie (λ = 4770 Å , $\varepsilon = 13,4$).

Pour éliminer les perturbations dues à une période d'induction, on effectue sur deux essais différents, une irradiation de 3 mn et une irradiation de 6 mn. On prend ainsi en considération pour le calcul de la vitesse de nitrosation, la consommation en chlorure de nitrosyle dans l'intervalle 3 - 6 mn .

.../...

Volume de solution 320 cm^3 T = 12° C

Au départ : $(\log \frac{Io}{I})^{1\ cm}_{4770\ \mathring{A}} = 0,284$ $\left[NOCl\right]_o = 2,12.\ 10^{-2}$ mole. 1^{-1}

Après 3 mn d'irradiation :

$(\log \frac{Io}{I})^{1\ cm}_{4770\ \mathring{A}} = 0,21$ $\left[NOCl\right] = 1,57\ .\ 10^{-2}$ mole.1^{-1}

Après 6 mn d'irradiation

$(\log \frac{Io}{I})^{1\ cm}_{4770\ \mathring{A}} = 0,172$ $\left[NOCl\right] = 1,284.10^{-2}$ mole 1^{-1}

Consommation en NOCl dans l'intervalle 3-6 mn : $0,286.10^{-2}$ mole.1^{-1}

Intensité lumineuse absorbée en 3 mn. $I_a = 3,36\ .\ 10^{-3}$ E.1^{-1}

Rendement quantique : $\Phi = 0,85$

Remarque : Le traitement à l'anhydride phosphorique entraîne des pertes en chlorure de nitrosyle. Celles-ci n'influent pas dans le calcul précédent, puisqu'elles s'éliminent dans la différence entre les deux essais.

On les détermine en effectuant le même traitement sur la solution chlorure de nitrosyle - cyclohexane initiale dont on connaît le titre. La correction à apporter est de $0,340\ .\ 10^{-2}$ mole . 1^{-1}. C'est ainsi qu'au bout de 6 mn d'irradiation la concentration effective en chlorure de nitrosyle est : $(1,284+0,340).10^{-2}$ $= 1,624\ .\ 10^{-2}$ mole . 1^{-1} soit $(\log \frac{Io}{I})^{1\ cm}_{4770\ \mathring{A}} = 0,218$.

Nous avons vu qu'à l'équilibre photostationnaire la concentration en chlorure de nitrosyle était de $2,56\ .\ 10^{-2}$ mole . 1^{-1} ce qui correspond à une densité optique pour la longueur d'onde 4770 Å ($\varepsilon = 9,9$) de : $(\log \frac{Io}{I})^{1\ cm}_{4770\ \mathring{A}} = 0,253$.

Par conséquent, pour $\lambda = 4770$ Å, les densités optiques de la solution de chlorure de nitrosyle dans le cyclohexane, avant et après irradiation encadrent la densité optique du chlorure de nitrosyle gazeux à la concentration de l'équilibre photostationnaire. Les spectres présentés sur la figure 12 montrent qu'il en est sensiblement de même dans tout le domaine d'absorption.

.../...

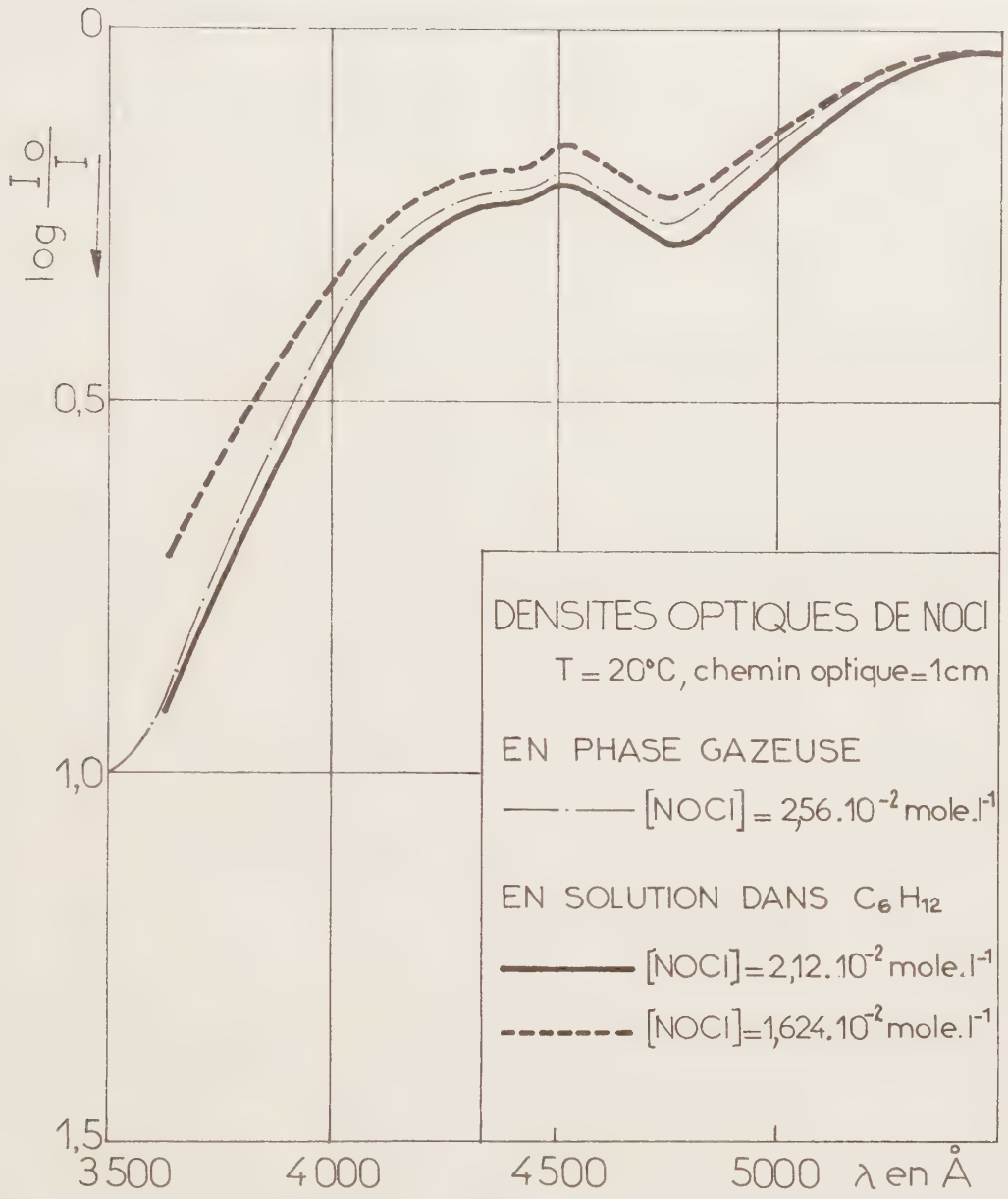

0
0,5
1,0
1,5
log Io/I
3500
4000
4500
5000
λ en Å
DENSITES OPTIQUES DE NOCl
T = 20°C, chemin optique=1cm
EN PHASE GAZEUSE
[NOCl] = 2,56.10⁻² mole.l⁻¹
EN SOLUTION DANS C6 H12
[NOCl]=2,12.10⁻² mole.l⁻¹
[NOCl]=1,624.10⁻² mole.l⁻¹

Fig.12.

On peut donc considérer avec une bonne approximation que l'intensité lumineuse absorbée déterminée à l'aide de l'actinomètre représente l'intensité lumineuse moyenne absorbée par la solution durant l'irradiation.

5.2. Utilisation de la méthode thermique différentielle.

Dans l'exemple décrit, la lumière était fournie par une lampe à vapeur de sodium Philips SO. 140 W.

λ = 5893 Å Energie de l'einstein = 48,47 Kcal

5.2.1. Détermination de l'intensité lumineuse absorbée

La solution de chlorure de nitrosyle dans le tétachlorure de carbone est introduite dans le réacteur R_E, cependant que le réacteur R_R contient le même volume de tétachlorure de carbone pur. Après un étalonnage thermique on irradie la solution. On enregistre ainsi les courbes 1 et 2 de la figure 8.

Volume de solution : 120 cm^3 T = 25° C

$\left[NOCl\right]_o = 9,4 \cdot 10^{-2}$ moles. l^{-1} $(\log \frac{Io}{I})^{1\ cm}_{4750\ Å} = 1,22$

Etalonnage : (courbe 2.)

$$\left.\begin{array}{l} \frac{d\Omega'}{dt} = 4,5 \text{ cal.mn}^{-1} \\ = 62,5 \text{ mm} \end{array}\right\} K_1 = 7,2.10^{-2} \text{ cal. mn}^{-1} \text{ mm}^{-1}$$

Irradiation. (courbe 1)

ΔT_1 = 49,5 mm

Energie lumineuse absorbée = $49,5.7,2.10^{-2}$ = 3,56 cal mn^{-1}

$$I_a = \frac{3,56}{48470} = 0,734 \cdot 10^{-4} \text{ E.mn}^{-1}$$

5.2.2. Détermination de la vitesse de réaction

Le réacteur est soigneusement purgé à l'azote avant de reçevoir la solution cyclohexane-NOCl préparée comme au 5.1.2.

Volume de solution 120 cm^3. $[NOCl]_o = 9,18.10^{-2}$ mole.l^{-1} $(\log \frac{Io}{I})^{1cm}_{4770\ \text{Å}} = 1,23$

Γ = 25° C

On irradie la solution pendant 5 mn.Celle-ci est alors soutirée dans un ballon de 250 cm^3 à long col et immédiatement purgée par un courant d'azote pour éliminer l'excès de chlorure de nitrosyle. Elle est agitée en présence de zinc et d'acide acétique jusqu'à disparition de la teinte bleutée (réduction du chloro-nitrosocyclohexane en cyclohexanone oxime), puis le cyclohexane est évaporé sous vide. Par ailleurs le réacteur est soigneusement lavé avec trois fractions de 10 cm^3 d'acide sulfurique 100 % que l'on introduit ensuite dans le ballon. On y ajoute 10g de $SO_4 K_2$, 0,2g de Se et 0,7g de HgO, et chauffe à ébullition douce durant 3 heures.

L'ammoniac est libéré par 150 cm^3 de soude et 25 cm^3 de thiosulfate de sodium N, entraîné à la vapeur et dosé en présence de rouge de méthyle par une solution d'acide chlorhydrique $\frac{N}{10}$.

Cyclohexanone oxime formée : $1,2 . 10^{-4}$ moles.

La même expérience est répétée mais cette fois l'irradiation est poursuivie durant 20 mn. On enregistre simultanément la courbe n° 3 de la figure 7.

Cyclohexanone oxime formée : $8,4 . 10^{-4}$ moles.

Vitesse moyenne de formation de l'oxime dans l'intervalle 5-20 mn

$$\overline{V} = \frac{(8,4 - 1,2).10^{-4}}{15} = 0,48.10^{-4} \text{ moles.mn}^{-1}$$

Rendement quantique $\Phi = \frac{0,48 .10^{-4}}{0,734.10} \simeq 0,65$.

Remarques : 1. Une irradiation de 20 mn correspond à un avancement de la réaction de l'ordre de 10 %. La variation de concentration en chlorure de nitrosyle ne perturbe cependant que peu l'intensité lumineuse absorbée car le chemin optique est suffisamment grand. Du reste, le palier présenté par la courbe n° 3 de la figure montre bien que la vitesse est constante.

.../...

2. La hauteur ΔT_2 du palier de la courbe n° 3 permet de calculer la variation d'enthalpie molaire de la nitrosation photochimique compte tenu de toutes les réactions consécutives qui se produisent : nitrosation, isomérisation, chlorhydratation de l'oxime et éventuellement chloronitrosation.

On détermine la constante de refroidissement par étalonnage :

$K_2 = 7,3 \cdot 10^{-2}$. cal mn.$^{-1}$ mm^{-1}.

$\Delta T_2 = 94,5$ mm.

En reportant ces valeurs dans l'équation (3) (section 3.2.2. b) il vient:

$$\Delta H_m = \frac{1}{0,48.10^{-4}} \cdot (7,3 \cdot 10^{-2} \cdot 94,5 - 7,2 \cdot 10^{-2} \cdot 49,5) = 69458 \text{ cal.}$$

$$\Delta H_m \simeq 69,5 \text{ kcal.}$$

3. La même expérience réalisée avec une lampe à vapeur de mercure haute pression Philips HP 125 Watts conduit à une valeur du rendement quantique de 0,85 en considérant pour le calcul de I_a que la lumière a une longueur d'onde moyenne de 4500 Å.

Références bibliographiques

(1) E.V. LYNN
J. Am. Chem. Soc., 1919, 41, 368

E.V. LYNN et O. HILTON
J. Am. Chem. Soc., 1922, 44, 645

(2) E.V. LYNN et H.L. ARKLEYL
J. Am. Chem. Soc., 1923, 45, 1045

(3) S. MITCHEL et S.C. CARSON
J. Chemical Soc., 1936, 1005

(4) M.A. NAYLOR et A.W. ANDERSON
J. Org. Chem. 1953, 18, 115

(5) Y. ITO
Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, 227

(6) V. MARTELLO et Coll.
Chim. ind. MILAN, 1956, 38, 932

(7) A.A. ARTEMEV et Coll.
Khim. Nauka.i. Prom., 1958, 3, 629

(8) P. BAUMGARTNER et C. ROUX-GUERRAZ
Brevet Français n° 1 354 780
VIème Congrès Mondial du Pétrole - Francfort/Main 1963

(9) a. E. MÜLLER, H. METZGER
Ber. 1954, 87, 1282

b. E. MÜLLER et H. METZGER
Ber. 1955, 88, 165

c. E. MÜLLER, D. FRIES et H. METZGER
Ber. 1955, 88, 1891

d. H. METZGER et E. MÜLLER
Ber., 1957, 90, 1179

e. E. MÜLLER, D. FRIES et H. METZGER
Ber. 1957, 90, 1188

(10) L.J. BECKHAM, W.A. FESSLER et M.A. KISE
Chem. Rev. 1951, 48, n° 3, 819

.../...

(11) L.A. LEVASHOVA et G.A. KURKI
Neftekhimija, 1963, 3, n° 1, 108

L.A. LEVASHOVA et STRELTOVA
Neftekhimija, 1963, 3, n° 5, 771

(12) L.G. DONARUMA
J. Org. Chem, 1958, 23, 1338

(13) H. METZGER et E. MÜLLER
Ber. 1957, 90, 1185

E. MÜLLER et HEUSCHKEL
Ber. 1959, 92, 63

(14) E. MÜLLER, H. METZGER et D. FRIES
Ber. 1954, 87, 1449

(15) R. PERROT
C.R. Acad. Sc. PARIS 1934, 198, 1424

(16) C.L. WILSON et D.W. WILSON
Comprehensive Analytical Chemistry IB. 1960, 811
Elsevier Publ. Company

(17) W. SCHLENK, L. MARI et C. BORNHARDT
Ber. 1911, 44, 1169

(18) H.B. HASS, E.T. Mc BEE et P. WEBER
Ind. Eng. Chem. 1935, 27, 1190
1936, 28, 333

(19) A.L. WILLIAMS, E.A. OBERRIGHT et J.W. BROOKS
J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 1192

(20) E. MÜLLER et M. SALAMON
Ber. 1965, 98, 3 501

(21) G.A. RUSSELL
J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 2976

(22) D.G. HENDRY
Thèse Iowa State University - 1962

(23) J. WAUTIER et A. BRUYLANTS
Bull. Soc. Chim. Belge 1963, 72, 222

(24) G.A. RUSSELL et A. ITO
J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 2983, 2988

(25) G.S. HAMMOND
J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 334

(26) G.A. RUSSELL
J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 4987

(27) A. DESCHAMPS, P. BAUMGARTNER et C. ROUX-GUERRAZ
C.R. Acad. Sc. PARIS, 1964, 259, 4021
1965, 260, 4514

(28) P. BAUMGARTNER et P. DUHAUT
Bull. Soc. Chim. de France 1960, 1187

(29) W.A. NOYES et P.A. LEIGHTON
Photochemistry of gases
Rheinholds Co., 1941, 82

(30) A. KISS
Rec. Trav. Chim. 1923, 42, 665

(31) G.B. KISTIAKOWSKY
J. Am. Chem. Soc. 1930, 52, 102

(32) Q. WADDINGTON et R.S. TOLMAN
J. Am. Chem. Soc. 1935, 57, 689

(33) I. WELINSKY et H.A. TAYLOR
J. Chem. Phys., 1938, 6, 466

(34) P. DUHAUT et P. BAUMGARTNER
Bull. Soc. Chim. de France 1959, 10, 1510

(35) A. KISS
Rec. Trav. Chim. 1923, 42, 112
1924, 43, 68
Chem. Weekblad, 1927, 24, 466

(36) E. WOLF
Z. Phys. Chem. 1932, B. 17, 46

(37) R. PIECK et J.C. JUNGERS
Bull. Soc. Chim. Belg. 1951, 60, 357

(38) E. MÜLLER, H.G. PADEKEN, M. SALAMON et G. FIEDLER
Ber. 1965, 98, 1893

(39) C.R. BAILEY et A.B.D. CASSIE
Proc. Roy. Soc., LONDON, 1934, A 268, 336

(40) P.G. ASHMORE et J. CHANMUYAN
Trans. Faraday Soc. 1953, 49, 263

(41) C.F. GOODEVE et S. KATZ
Proc. Roy. Soc. LONDON, 1939, A 172, 432

(42) G.L. NATANSON
Acta Physiocochim. URSS, 1939, 11, 521

(43) N. BASCO et R.G.W. NORRISH
Proc. Roy. Soc. LONDON, 1962, A 268, 291

(44) K. ATWOOD et G.K. ROLLEFSON
J. Chem. Phys. 1941, 9, 506

(45) J.A.A. KETELAAR
Xème Congrès International Chim. 1938, 2, 301
Chem. Abstr. 1939, 33, 7 635 - 3

(46) J.W. LINNETT
J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, 2643

(47) J.A.A. KETELAAR
Rec. Trav. Chim. 1943, 62, 289

(48) E.V. GENIKA, A.I. FINKEL'SHTEJA et A.A. ARTEMEV
Ber. Acad. URSS, 1956, 528
Chem. Abstr. 1957, 51, 9310 f.

(49) J. WILT et J.W. HILL
J. Org. Chem., 1961, 26, 3523

(50) T.L. CAIRNS et B.E. ENGLUND
J. Org. Chem., 1956, 21, 140

(51) T.L. CAIRNS et B.E. ENGLUND
J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 650

(52) F.D. GREENE
135ème Meeting of Am. Chem. Soc., BOSTON, 1959, 44-O

(53) BOOSERE
Bull. Soc. Chim. Belg. 32, 27
Beilstein, Vol. 1, II, 747

(54) W.L. JOHNSON
Brevet américain N° 2 443 827

(55) G.W. CANNON, R.C. ELLIS et J.R. LEAL
Organic Synthesis, 1951, 31, 74

(56) K..TANIGUCHI et Coll.
Brevet Japonais 4512 ('56)
Chem. Abstr. 1957, 17 981 i.

(57) C.H. De PUY et B.W. PONDER
J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 4629

.../...

(58) W. BRÜGEL
An introduction to Infrared Spectroscopy
Ed. J. WILEY and Sons, 1962

(59) P. BAUMGARTNER
Brevet Français n° 757 979

(60) A. DESCHAMPS, P. BAUMGARTNER et C. ROUX-GUERRAZ
Brevet Français PV. n° 13 126

o

o o

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

LA CATALYSE ASYMETRIQUE NON ENZYMATIQUE

Vu et approuvé :
Paris, le 22 mars 1967
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE